Seite
255
277
309
322
332
333
334
334
335
336
336
337
358
364
370
371
379
385
421
454
478
479

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, HAUL-Bonn, HEIDENREICH-Cambridge, HERZFELD-Wien, HUND-Leipzig, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Breslau, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LÜTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, NERNST-Berlin, NEUMANN-Königsberg, POLANYI-Budapest, RABINOWITSCH-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-München, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, STRANSKI-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEIGERT-Leipzig, WIEDEMANN-Braunschweig und zahlreichen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · G. JOOS · P. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · P. SIMON

164. BAND, 1./2. HEFT

MIT 40 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1931
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

E. Zintl, J. Goubeau und *W. Dullenkopf*, Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak. (1. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 1. 31) 1

E. Zintl und *A. Harder*, Polyplumbide, Polystannide und ihr Übergang in Metallphasen. (2. Mitteilung über Metalle und Legierungen.) (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 1. 31) 47

E. Zintl, A. Harder und *S. Neumayr*, Über die Herstellung von Debye-Scherrer-Diagrammen luftempfindlicher Legierungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 1. 31) 92

M. Volmer und *M. Marder*, Zur Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen und unterkühlter fester Modifikationen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 2. 31) 97

K. Bennewitz und *Irene Bigalke*, Beobachtungen an geschabten Metallelektroden und ihre Beziehung zum absoluten Nullpunkt des Potentials. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 1. 31) 113

R. Kremann, Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten? Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von N. A. Puschin und I. I. Rikovski. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 21. 2. 31) 136

Erich Müller und *Kurt Schtaub*, Haftfestigkeit und Natur des von den Platinmetallen sorbierten Wasserstoffs. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 2. 31) 143

E. Abel, Das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion. I. Grundlinien. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 3. 31) . . 167

W. Herold und *K. L. Wolf*, Über ein Viscosimeter für konstante Durchlaufgeschwindigkeit. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 31) 183

Otto Schmidt, Berichtigung. (Eingegangen am 1. 3. 31) 187

Bücherschau.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen 188
C. J. SMITHELLS, Impurities in Metals. Their influence on structure and properties 189
C. BENEDICKS and H. LÖFQUIST, Non metallic inclusions in Iron and Steel 190
J. KOPPEL, Chemiker-Kalender 1931. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner usw. 190
F. G. HOUTERMANS, Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns. (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Bd. IX) 191
ALFRED RIECHE, Alkylperoxyde und Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff 191

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Stefan Procopiu, Die elektromotorische Kraft an bewegten Elektroden und das elektrokinetische Potential der Metalle. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 8. 30)

Béla v. Lengyel, Über die Potentialbildung an Graphitelektroden. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 3. 31.)

M. Prosburnin und *A. Frumkin*, Über den Nullpunkt der Ladung von Silber. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 2. 31.)

Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite

Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak.

(1. Mitteilung über Metalle und Legierungen.)

Von

E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf.

(Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 31.)

Versuchsmethodik. — Resultate. — Die Verbindungen des Natriums mit Elementen ein bis vier Stellen vor den Edelgasen. — Polyanionige Salze. — Bildungsreaktionen der polyanionigen Salze bei den Titrationsversuchen. — Koordinationszahlen der Zentralatome von Polyanionen. — Solvatation und Löslichkeit polyanioniger Salze in Ammoniak. — Verhalten des Natriums in Ammoniak gegen Metalle fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen. — Struktur der Metallphasen. — Atombau und Fähigkeit zur Bildung von Polyanionen. — Beschreibung der Versuche: Titrationsgefäss und Bürette; Einwägen luftempfindlicher Substanzen; Durchführung der Versuche; Versuchsdaten für die Systeme *Na—S, Na—Se, Na—Te, Na—As, Na—Sb, Na—Bi, Na—Sn, Na—Pb, Na—Tl, Na—Zn, Na—Cd, Na—Hg, Na—Cu, Na—Ag, Na—Au.*

Über die Natur der Kräfte zwischen den Bausteinen intermetallischer Phasen[1]) und ihre Auswirkung auf Zusammensetzung und Eigenschaften jener Stoffklasse ist noch nichts Bestimmtes bekannt. Das von H. G. GRIMM[2]) entworfene Schema der Bindungsarten sieht als Grenztypus eine besondere „metallische" Bindung vor, die durch mannigfache Übergänge mit anderen Bindungsarten verknüpft ist; es liegen bis jetzt nur wenige Untersuchungen [G. v. HEVESY[3]), W. BILTZ und F. WEIBKE[4])] vor, die solche Übergänge betreffen.

---

[1]) Über die Definition der „Phase" in metallischen Systemen vgl. A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN. Koll. Z. **36**, 86. 1925, ZSIGMONDY-Festschrift. [2]) H. G. GRIMM, Handb. d. Physik (GEIGER-SCHEEL) **22**, 489. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 430. 1928. [3]) G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928 (Zusammenhang von Leitfähigkeit und Bindungsart). [4]) F. WEIBKE, Volumchemischer Vergleich von Natriumsalzen und Natriumlegierungen. Diplomarbeit, Hannover 1928.

Anscheinend besteht in vielen typischen Legierungsphasen noch ein deutlicher Rest von Polarität[1]) zwischen den Komponenten. Man wird aber nicht allein von diesem Gesichtspunkt aus alle binären Metallphasen als Glieder einer einzigen Übergangsreihe Salz—Metall betrachten, sondern noch mit der Annäherung an weitere Grenztypen der Bindungsart rechnen müssen, wie es auch durch das GRIMMsche Schema zum Ausdruck gebracht wird. So stehen beispielsweise nach H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD[2]) Germanium und graues Zinn dem Diamanttypus nahe; V. M. GOLDSCHMIDT[3]) konnte dies auch für eine Reihe binärer Metallphasen an Hand der Partikelabstände wahrscheinlich machen. Möglicherweise wird eine weitergehende Klassifizierung der Bindungsarten zweckmässig sein, doch fehlen hierzu noch die experimentellen Unterlagen[4]).

Wir haben den Übergang Salz—Metall untersucht an Verbindungen des Natriums, und zwar zunächst in der Weise, dass wir die Zusammensetzung und zum Teil auch die Konstitution der Verbindungen bzw. Phasen ermittelten, die das Natrium mit jenen Elementen bildet, welche in den grossen Perioden des Systems eine bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen. So ergibt sich eine Übergangsreihe von den Natriumhalogeniden zu typisch intermetallischen Phasen des Natriums beispielsweise mit Quecksilber oder Gold.

Die Frage nach der Zusammensetzung aller dieser Verbindungen scheint durch die Ergebnisse der thermischen Analyse grösstenteils schon beantwortet zu sein. Wir arbeiteten aber unter besonderen Bedingungen, nämlich mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel; es ergeben sich dabei interessante Abweichungen von den thermoanalytischen Resultaten.

Die Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak ist seit langem bekannt. C. HUGOT sowie A. JOANNIS[5]) haben

[1]) Die elektrolytischen Effekte an flüssigen Legierungen lassen Schlüsse in dieser Richtung nicht ohne weiteres zu; sie sind wahrscheinlich komplizierterer Natur und es scheinen die Solvatationsverhältnisse in solchen binären Schmelzen für das Vorzeichen des Effekts eine wesentliche Rolle zu spielen. Vgl. u. a. R. KREMANN, F. BAUER, A. VOGRIN und H. SCHEIBEL, Monatsh. Ch. **56**, 35. 1930 und die dort angegebene Literatur. [2]) H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, Z. Physik **36**, 36. 1926. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, [illegible]chemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Norske Vid. Akad. Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, 48. 1926. Z. Elektrochem. **34**, 459. 1928). [4]) Über Gittertypus und Bindungsart vgl. besonders V. M. GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. **34**, 453. 1928. [5]) Vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Ch., 8. Aufl., Nr. 21, S. 260.

beobachtet, dass die reaktionsfähigen Natriumlösungen nicht nur mit Jod oder Schwefel sich zu Jodid oder Sulfid umsetzen, sondern beispielsweise auch imstande sind, metallisches Blei aufzulösen, das in reinem Ammoniak völlig unlöslich ist. Blei und Natrium liefern in Ammoniak eine grüne Lösung, die nach JOANNIS beim Eindampfen die Verbindungen Na_2Pb oder $NaPb_2$ liefern soll, je nach dem Mengenverhältnis beider Metalle. Ähnliche Beobachtungen liegen vor unter anderem auch mit Wismut und Antimon an Stelle des Bleies.

C. A. KRAUS, F. W. BERGSTROM und ihre Schüler haben diese Beobachtungen weiter verfolgt. Ihre Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung der sich bildenden Verbindungen mit Ausnahme der Sulfide, Selenide und Telluride sind keine endgültigen. Sie haben aber die wichtige Feststellung gemacht, dass die genannten Lösungen den Strom leiten[1]), und zwar mit elektrolytischen Effekten. Insbesondere aus Elektrolysenversuchen von F. H. SMYTH[2]) zog KRAUS den Schluss, dass es sich um Verbindungen vom Typus der Polysulfide handle und er glaubte damit den Schlüssel zur Erklärung der Zusammensetzung aller intermetallischen Verbindungen gewonnen zu haben[3]).

Wir werden auf diese Untersuchungen bei der Besprechung unserer Resultate noch eingehen und schildern zunächst die von uns benutzte Methode zur Feststellung der Zusammensetzung jener Verbindungen.

Versuchsmethodik.

In den meisten Fällen brachten wir die Lösung des Natriums in Ammoniak nicht mit freien Elementen zur Reaktion, sondern mit geeigneten Salzen, die selbst in Ammoniak löslich sind[4]). Ein Beispiel möge dies erläutern: Zur Untersuchung der Natrium-Bleiverbindungen wurde Natrium nicht direkt mit metallischem Blei umgesetzt, weil die Reaktion unter diesen Umständen ziemlich langsam vor sich geht, sondern es wurde eine Lösung von Bleijodid in Ammoniak zur Natriumlösung gegeben. Das Bleisalz wird dann durch das Natrium sofort zu feinverteiltem Metall reduziert, das ziemlich rasch mit weiterem Natrium sich vereinigt. Es gelingt auf diese Weise, die Umsetzung nach Art einer Titration auszuführen, wenn man beispielsweise eine Bleijodidlösung bekannter Konzentration in gemessenen Anteilen zur Lösung einer bekannten Natriummenge fliessen lässt.

[1]) J. Am. chem. Soc. **29**, 1571. 1907. [2]) F. H. SMYTH, J. Am. chem. Soc. **39**, 1299. 1917. [3]) J. Am. chem. Soc. **44**, 1216. 1922. [4]) Vgl. dazu C. A. KRAUS und H. F. KURTZ, J. Am. chem. Soc. **47**, 43. 1925.

Wir haben eine im Versuchsteil näher beschriebene Apparatur benutzt, die es gestattet, Titrationen in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen und unter Ausschluss der Luft mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Da sich Verbindungen nur selten durch Farbumschläge zu erkennen gaben, so wurde der Titrationsverlauf durch Potentialmessung, manchmal auch durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt. Die Zusammensetzung der auftretenden Verbindungen liess sich in bekannter Weise aus den Wendepunkten der Potentialkurve ermitteln.

Resultate.

Einzelheiten über die Durchführung der Messungen sind unten im experimentellen Teil beschrieben. In Tabelle 1 finden sich die nachgewiesenen Verbindungen bzw. Legierungsphasen, und zwar geordnet nach der Stellung des zweiten Verbindungspartners im periodischen System. Feste Legierungsphasen sind ohne Rücksicht auf ihre Zusammensetzung durch das Symbol $Na-M$ angedeutet (vgl. darüber weiter unten).

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII
—	—	—	—	—	Na_2S Na_2S_2 Na_2S_3 Na_2S_4 Na_2S_5 Na_2S_6 Na_2S_7	$NaCl$
Cu	$Na-Zn$	—	—	Na_3As Na_3As_3 Na_3As_5 Na_3As_7	Na_2Se Na_2Se_2 Na_2Se_3 Na_2Se_4 Na_2Se_5 Na_2Se_6	$NaBr$
Ag	$Na-Cd$	—	Na_4Sn_9	Na_3Sb Na_3Sb_3 Na_3Sb_7	Na_2Te Na_2Te_2 Na_2Te_3 Na_2Te_4?	NaJ (NaJ_3)
$Na-Au$	$Na-Hg$	$Na-Tl$	Na_4Pb_7 Na_4Pb_9	Na_3Bi Na_3Bi_3 Na_3Bi_5		
Intermetallische Phasen, unlöslich in Ammoniak.			Salze und „Polyanionige Salze", schwer bis leicht löslich in Ammoniak.			

Die Natriumhalogenide wurden nicht in Ammoniak dargestellt und nur der Vollständigkeit halber in Tabelle 1 aufgenommen.

Versuche über die Bleiverbindungen wurden auch mit Kalium an Stelle von Natrium durchgeführt. Es liess sich nur das dem Na_4Pb_9 analoge K_4Pb_9 nachweisen; für K_4Pb_7, das dem Na_4Pb_7 entsprechen würde, ergaben sich keinerlei Anzeichen.

Die Verbindungen des Natriums mit Elementen ein bis vier Stellen vor den Edelgasen.

Wir beschränken uns bei der Diskussion der Resultate zunächst auf die Natriumverbindungen der Gruppen VII bis IV, die eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften zeigen.

Während nämlich die in den Gruppen I bis III der Tabelle 1 aufgeführten Stoffe keine Anzeichen einer Löslichkeit in Ammoniak erkennen lassen und als sehr feinverteilte, meist dunkel gefärbte Pulver bei der Umsetzung sich abscheiden, sind die Verbindungen in den Gruppen IV bis VII in der Mehrzahl ziemlich leicht löslich. Eine Ausnahme bilden nur die natriumreichsten Verbindungen aus den Gruppen V (Na_3As, Na_3Sb, Na_3Bi) und VI (Na_2S, Na_2Se, Na_2Te), deren geringe Löslichkeit in Ammoniak schon von A. Joannis[1]), P. Lebeau[2]), C. A. Kraus und C. Y. Chiu[3]), F. W. Bergstrom[4]) angegeben wurde. Es sind dies gerade die rein valenzmässig formulierbaren Verbindungen, in denen dem elektronegativeren Element eine seiner Stellung im periodischen System entsprechende negative Wertigkeit zukommt. Die Natriumhalogenide sind dagegen leicht löslich.

Die natriumärmeren Verbindungen lösen sich mit ausserordentlich intensiven Farben. Eine verdünnte Lösung von Na_3Bi_3 ist z. B. intensiv violett, ähnlich wie wässeriges Permanganat, Na_3Bi_5 liefert eine braune, Na_4Sn_9 eine blutrote Lösung usw. Vielfach ist die Farbe in Durchsicht und Aufsicht komplementär, wie etwa bei den höchsten Selenverbindungen, deren Lösung in Aufsicht rot, in der Durchsicht grün erscheint. Die Frage, ob man es hier mit kolloiden Lösungen, Ammonosolen, zu tun hat, wird in einer anschliessenden Mitteilung geprüft werden.

---

[1]) A. Joannis, C. r. **114**, 587. 1892. Ann. Chim. (8) **7**, 75. 1906. [2]) P. Lebeau, C. r. **130**, 502. 1900. Bl. Soc. chim. France (3) **23**, 250. 1900. [3]) C. A. Kraus und C. Y. Chiu, J. Am. chem. Soc. **44**, 1999. 1922. [4]) F. W. Bergstrom, J. Am. chem. Soc. **48**, 146. 1926.

Vergleicht man die nachgewiesenen Verbindungen in den Gruppen IV bis VI hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mit den auf thermoanalytischem Wege gefundenen, so ist zunächst bei den Verbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs in der VI. Gruppe Übereinstimmung insofern festzustellen, als sämtliche Verbindungen dem Typus Na_2R_x angehören[1]). Im einzelnen scheint namentlich beim Tellur die Zahl der nachgewiesenen Verbindungen in beiden Fällen verschieden zu sein, was auf die verschiedenen Bedingungen zurückzuführen ist.

In Gruppe V sind, soweit Untersuchungen überhaupt vorliegen, nur Na_3Sb und $NaSb$[2]) sowie Na_3Bi und $NaBi$[3]) im Zustandsdiagramm markiert. Na_3Sb und Na_3Bi entstehen auch in flüssigem Ammoniak. Was die thermoanalytisch nachgewiesenen Verbindungen $NaSb$ und $NaBi$ anlangt, so scheinen sie zunächst mit Na_3Sb_3 und Na_3Bi_3 in Tabelle 1 identisch zu sein. Die Formulierung mit dreifacher Molekulargrösse in den beiden letzten Fällen wird unten begründet; in einer späteren Mitteilung soll ferner gezeigt werden, dass die in Ammoniak gebildeten Verbindungen Na_3Sb_3 und Na_3Bi_3 eine ganz andere Konstitution haben, als die aus der Schmelze kristallisierenden Phasen $NaSb$ und $NaBi$. Na_3Sb_7 und Na_3Bi_5 schliesslich konnten thermoanalytisch nicht nachgewiesen werden.

Auch Na_4Sn_9 sowie Na_4Pb_7 und Na_4Pb_9 treten im Zustandsdiagramm nicht hervor, vielmehr wurden im System $Na-Sn$[4]) die Phasen Na_4Sn, Na_2Sn, Na_4Sn_3, $NaSn$, $NaSn_2$, im System $Na-Pb$[5]) die Phasen Na_4Pb, Na_5Pb_2, Na_2Pb, $NaPb$, Na_2Pb_5 gefunden.

Übereinstimmung herrscht also im wesentlichen bei den Salzen; je mehr wir uns dem metallischen Typus nähern, desto grösser wird die Zahl der Abweichungen in den Gruppen VII bis IV.

---

[1]) Zustandsdiagramm $Na-S$: K. Friedrich, Met. Erz. **11**, 86. 1914. J. S. Thomas und A. Rule, J. chem. Soc. London **111**, 1063. 1917. Th. G. Pearson und P. L. Robinson, J. chem. Soc. London **1930**, 1473. Zustandsdiagramm $Na-Se$: C. H. Mathewson, J. Am. chem. Soc. **29**, 867. 1907. Zustandsdiagramm $Na-Te$: G. Pellini und E. Quercigh, Atti Linc. (5) **19**, 350. 1910. C. A. Kraus und St. W. Glass, J. physical Chem. **33**, 984, 995. 1929. [2]) C. H. Mathewson, Z. anorg. Ch. **50**, 192. 1906. [3]) N. S. Kurnakow, Z. anorg. Ch. **23**, 455. 1900. C. H. Mathewson, Z. anorg. Ch. **50**, 187. 1906. A. C. Vournasos, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3267. 1911. [4]) C. H. Mathewson, Z. anorg. Ch. **46**, 94. 1905. **50**, 171. 1906. W. Hume-Rothery, J. chem. Soc. London **1928**, 947. [5]) N. S. Kurnakow, Z. anorg. Ch. **23**, 439. 1900. C. H. Mathewson, Z. anorg. Ch. **50**, 171. 1906. B. Calingaert und W. C. Boesch, J. Am. chem. Soc. **45**, 1901. 1923.

Polyanionige Salze.

Die Natriumverbindungen der Gruppen IV bis VII lassen beim Vergleich ihrer Zusammensetzung ein gemeinsames Bauprinzip erkennen: Die Zahl der Natriumatome ist gleich der Zahl der Wasserstoffatome im Molekül des zugehörigen einfachsten flüchtigen Hydrids und entspricht also der negativen Wertigkeit des mit dem Natrium vereinigten Elements.

In Gruppe VI finden sich die Polysulfide, Polyselenide und Polytelluride, deren Konstitution zweifellos mit jener der Polyhalogenide (in Gruppe VII durch NaJ_3 angedeutet) wesentlich übereinstimmt. Nach der heute allgemein angenommenen Auffassung hat man es hier mit Salzen zu tun, deren Anion in koordinativer Bindung noch Atome des elektronegativen Elements angelagert hat, die also der allgemeinen Formel $Na_n^+[R^{n-}R_m]$ entsprechen. Als Konstitutionsbeweise sind bei den Polysulfiden namentlich die Arbeiten von F. W. Küster[1]) und seinen Schülern, bei den Polytelluriden die Untersuchungen von C. A. Kraus und E. H. Zeitfuchs[2]) zu nennen.

Die analoge Zusammensetzung der Verbindungen des Natriums mit Arsen, Antimon, Wismut (Gruppe V), sowie Zinn und Blei (Gruppe IV) führt zur Vermutung, dass es sich auch hier um Salze von polysulfidartigem Aufbau handelt; wir haben bereits erwähnt, dass C. A. Kraus[3]) solche Ansichten nicht nur für die hier betrachteten, sondern für alle intermetallischen Verbindungen geäussert hat.

Ist die genannte Ansicht zutreffend, so sind also beispielsweise die Verbindungen Na_4Pb_7 und Na_4Pb_9 als Natriumpolyplumbide $Na_4[Pb(Pb)_x]$ zu formulieren, als Salze, die durch Anlagerung von elementarem Blei an das Anion Pb^{4-} des einfachen Natriumplumbids Na_4Pb entstehen. In Tabelle 2 ist diese Auffassung an allen hier nachgewiesenen Natriumverbindungen der Gruppen V und IV erläutert, die Bezeichnung der Verbindungen und die Koordinationszahl des Zentralatoms im Anion angegeben.

Es sei ausdrücklich bemerkt, dass diese Formulierung sich zunächst nur auf den Zustand der Verbindungen in ammoniakalischer Lösung beziehen soll, eine Einschränkung, die sich später als bedeutungsvoll herausstellen wird.

[1]) Vgl. besonders F. W. Küster und E. Heberlein, Z. anorg. Ch. **43**, 53. 1905.

[2]) C. A. Kraus und E. H. Zeitfuchs, J. Am. chem. Soc. **44**, 2722. 1922.

[3]) Vgl. darüber besonders C. A. Kraus, J. Am. chem. Soc. **44**, 1216. 1922.

Tabelle 2.

Empirische Formel	Konstitution	Bezeichnung	Koordinationszahl des Zentralatoms im Anion
Na_3As_3	$Na_3[As(As)_2]$	Natriumtriarsenid	2
Na_3As_5	$Na_3[As(As)_4]$	Natriumpentaarsenid	4
Na_3As_7	$Na_3[As(As)_6]$	Natriumheptaarsenid	6
Na_3Sb_3	$Na_3[Sb(Sb)_2]$	Natriumtriantimonid	2
Na_3Sb_7	$Na_3[Sb(Sb)_6]$	Natriumheptaantimonid	6
Na_3Bi_3	$Na_3[Bi(Bi)_2]$	Natriumtriwismutid	2
Na_3Bi_5	$Na_3[Bi(Bi)_4]$	Natriumpentawismutid	4
Na_4Sn_9	$Na_4[Sn(Sn)_8]$	Natriumenneastannid	8
Na_4Pb_7	$Na_4[Pb(Pb)_6]$	Natriumheptaplumbid	6
Na_4Pb_9	$Na_4[Pb(Pb)_8]$	Natriumenneaplumbid	8

Die Salznatur der genannten Verbindungen ergibt sich nun aus dem Verhalten ihrer Lösungen bei Stromdurchgang. Eine anodische Abscheidung des elektronegativeren Elements haben wir bei geringen Stromdichten im allgemeinen nur an jenen Verbindungen wahrnehmen können, die in einer Reihe jeweils den geringsten Natriumgehalt aufweisen. Schwache Ströme fällen z. B. aus Natriumheptaplumbidlösung anodisch kein Blei, wohl aber aus der Lösung des Enneaplumbids. Das Heptaplumbid vermag eben noch Blei anzulagern unter Bildung des Enneaplumbids, das aus der Heptaplumbidlösung gefällte Blei löst sich also immer wieder auf unter Bildung von Enneaplumbid, mit anderen Worten Na_4Pb_7 wird anodisch zu Na_4Pb_9 oxydiert, genau so wie sich Natriumsulfid in wässeriger Lösung anodisch zu Polysulfid oxydieren lässt. Erst die an dem elektronegativen Element „gesättigten" Verbindungen wie Na_4Pb_9 geben dauernde Abscheidungen auf der Anode schon bei kleiner Stromdichte. Höhere Stromdichte bewirkt auch in den Lösungen der „ungesättigten" Verbindungen vorübergehend Niederschläge, weil dann die Fällung rascher erfolgt als die Wiederauflösung.

Eine experimentelle Prüfung der Gültigkeit des Faraday-schen Gesetzes ist aus diesen Gründen in einfacher Weise nur mit den „gesättigten" Verbindungen durchzuführen. Wir haben selbst keine quantitativen Versuche in dieser Richtung angestellt, da die Ergebnisse einer offensichtlich sorgfältigen Untersuchung von

F. H. SMYTH[1]) hierfür zur Verfügung stehen. SMYTH fand nämlich, dass eine an Blei gesättigte Natriumlösung anodisch im Mittel 2·26 Grammatome Blei pro Faraday liefert. Die von uns nachgewiesene höchste Bleiverbindung, das Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9, sollte als Salz 9 *Pb* pro 4 Faraday, also 2·25 *Pb* pro Faraday abscheiden. Die angesichts der experimentellen Schwierigkeiten als sehr gut zu bezeichnende Übereinstimmung erweist die praktisch rein elektrolytische Natur der Leitfähigkeit solcher Lösungen. SMYTH hat übrigens selbst schon diesen Schluss gezogen, und zwar auf Grund der Feststellung, dass 1 Grammatom Natrium etwas mehr als 2·20 Grammatome Blei aufzulösen vermag; er nahm jedoch in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen zwei hypothetischen Verbindungen $NaPb_2$ und $NaPb_3$ an, und erst C. A. KRAUS[2]) formulierte auf Grund dieser Resultate eine Verbindung Na_4Pb_9. Der Beweis für die Existenz dieser Verbindung ergibt sich aus den hier mitgeteilten Potentialmessungen.

Weitere quantitative Elektrolysenversuche hat E. B. PECK[3]) an ammoniakalischen Natrium-Antimonlösungen angestellt. Die Resultate streuen aber ausserordentlich stark und lassen keine Schlussfolgerungen zu. Es rührt dies wohl daher, dass Natriumlösungen mit kompaktem Antimon zwar rasch das schwerlösliche Na_3Sb, aber dann nur langsam Polyantimonide bilden und eine „Sättigung" selbst durch monatelanges Digerieren kaum zu erreichen ist. So erklärt sich auch das von PECK öfter beobachtete Auftreten eines schwarzen Niederschlags auf der verwendeten Kathode aus metallischem Antimon; das Polyantimonid wurde hier zum schwarzen, schwerlöslichen Na_3Sb reduziert, das nur langsam mit dem Elektrodenmetall wieder Polyantimonid bildete. Kompaktes Blei wird zum Unterschied von Antimon durch Natriumlösung rascher zum Enneaplumbid gelöst; die von SMYTH verwendeten Polyplumbidlösungen waren daher an Blei „gesättigt" und lieferten übereinstimmende Resultate.

An der Kathode hat man bei solchen Elektrolysen mit kleiner Stromdichte nicht die Bildung freien Natriums zu erwarten, sondern einen Abbau der höheren Komplexe zu niedrigeren durch das primär gebildete Natrium. Verwendet man keine indifferente Elektrode, sondern beispielsweise für die Elektrolyse von Na_4Pb_9 eine Kathode aus Blei, so wird das abgeschiedene Natrium Blei auflösen unter Bildung

[1]) F. H. SMYTH, J. Am. chem. Soc. **39**, 1299. 1917. [2]) C. A. KRAUS, Trans. Am. electrochem. Soc. **45**, 175. 1924. J. Am. chem. Soc. **44**, 1228. 1922. [3]) E. B. PECK, J. Am. chem. Soc. **40**, 335. 1918.

von Na_4Pb_9, so dass pro Faraday 2·25 Atome Blei in Lösung gehen sollten. SMYTH hat in der Tat gefunden, dass bei der Elektrolyse der mit Blei gesättigten Natriumlösung an einer Bleikathode ebensoviel Blei aufgelöst wie an einer Platinanode gleichzeitig abgeschieden wird.

Blei, Zinn, Wismut, Antimon sind fähig, in flüssigem Ammoniak sich als „Zwitterelemente" (im Sinne von M. LE BLANC) zu betätigen, ähnlich wie dies in wässeriger Lösung von Tellur, Arsen, Antimon, Wismut und Polonium[1]) bekannt ist.

Elektrolysiert man etwa eine Lösung von Natriumjodid in flüssigem Ammoniak zwischen Elektroden aus blankem Blei mit kleiner Stromdichte, so geht anodisch das Metall als Jodid, kathodisch als Enneaplumbid in Lösung; dort, wo infolge der Diffusion und Überführung beide Verbindungen zusammentreffen, scheidet sich wieder elementares Blei ab nach der Gleichung:

$$Na_4Pb_9 + 2PbJ_2 = 11Pb + 4NaJ.$$

Wir bezeichnen künftig polysulfidartige Verbindungen, wie sie das Natrium in Ammoniak auch mit *As*, *Sb*, *Bi*, *Sn* und *Pb* bildet, allgemein als „polyanionige Salze".

Bildungsreaktionen der polyanionigen Salze bei den Titrationsversuchen.

Die stufenweise Bildung polyanioniger Salze bei der Titration von Natriumlösung mit einem Salz des zweiten Verbindungspartners bedarf noch einer kurzen Erörterung. Wir beschränken uns auf das Beispiel der Bildung von Polyplumbiden aus Natrium und Bleijodid und formulieren dem Salzcharakter der Verbindungen entsprechend Ionengleichungen.

Die erste Phase der Umsetzung besteht in der Fällung von elementarem Blei:

$$Pb^{++} + 2Na = 2Na^+ + Pb.$$

Man kann dies bei der Titration deutlich daran sehen, dass jeder Tropfen Bleijodid in der Natriumlösung zuerst eine dunkle Fällung, unter Umständen an den benachbarten Teilen der Glaswand einen dünnen Metallspiegel erzeugt. Das Metall löst sich aber verhältnismässig rasch auf, wobei die Farbe der Lösung allmählich von Blau nach Grün sich verändert und Heptaplumbid gebildet wird:

$$7Pb + 4Na = 4Na^+ + [Pb_7]^{4-}.$$

[1]) F. PANETH, Z. Elektrochem. **31**, 572. 1925; hier ist die ältere Literatur angegeben.

Es ist natürlich durchaus möglich, dass auch noch niedrigere Polyplumbide, wie etwa Na_4Pb_5 entstehen; sie müssten aber zu einem erheblichen Bruchteil in freies Natrium und Heptaplumbid zerfallen sein, weil sich sonst ihre Existenz in der Titrationspotentialkurve als Wendepunkt verraten würde.

Der Aufbau höherer Komplexe erfolgt dann bei weiterem Zusatz von Bleijodid in der Weise, dass zunächst ein Teil der Heptaplumbidionen durch Pb^{++} entladen wird und das gebildete Blei sich an Heptaplumbidionen anlagert unter Bildung von Enneaplumbid:

$$[Pb_7]^{4-} + 2Pb^{++} = 9Pb,$$
$$[Pb_7]^{4-} + 2Pb \quad = [Pb_9]^{4-}.$$

Enthält die Lösung nur mehr Enneaplumbid, so bildet Bleijodid dauernd metallisches Blei und schliesslich ist am Endpunkt der Titration alles Blei in elementarer Form vorhanden:

$$[Pb_9]^{4-} + 2Pb^{++} = 11Pb^{1}).$$

Na_4Pb_7, Na_4Pb_9 und Pb markieren sich in der Potentialkurve als ausgesprochene Wendepunkte. Die Leitfähigkeit sinkt während der Titration bis Na_4Pb_7, weil das gut leitende freie Natrium bis dahin verbraucht wird. Von Na_4Pb_7 bis Na_4Pb_9 ist wieder ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten; dann werden aber die Messungen unsicher, weil schwammiges Blei sich zum Teil auf den Elektroden absetzt.

Koordinationszahlen der Zentralatome von Polyanionen.

Wie Tabelle 2 zeigt, weisen die Zentralatome der Polyanionen von *As*, *Sb*, *Bi*, *Sn* und *Pb* immer gerade Koordinationszahlen bis zu 8 auf. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass jedes angelagerte Atom direkt in erster Sphäre mit dem Zentralatom in Verbindung steht und nicht etwa ganze Gruppen der angelagerten Atome nur eine Koordinationsstelle besetzen. Die Vorstellung, dass beispielsweise in den Polyplumbiden einzelne Bleiatome am Zentralion sitzen, bereitet im Hinblick auf die metallische Natur des Bleies keine Schwierigkeiten.

Auch bei den Polyhalogeniden beobachtet man formal fast nur gerade Koordinationszahlen, wie z. B. die Zusammenstellung in R. Weinlands „Chemie der Komplexverbindungen" zeigt. Hier wäre es aber durchaus denkbar, dass nicht Halogenatome, sondern Halogenmoleküle an das Halogenidion geknüpft sind. Bei den Polysulfiden,

[1]) C. A. Kraus hat diese Reaktion schon beobachtet und das entstehende Blei als Bleiplumbid formuliert (vgl. Trans. Am. electrochem. Soc. **45**, 183. 1924).

Polyseleniden und Polytelluriden kann das Zentralatom auch 3 oder 5 Atome anlagern; es liegt nahe, dies namentlich im letzteren Falle durch die Annahme zu erklären, dass hier ganze Gruppen aus zwei oder mehr Atomen unter Umständen nur eine Koordinationsstelle besetzen, dass also entsprechend dem Metalloidcharakter des Schwefels, Selens und Tellurs auch ganze Moleküle dieser Elemente koordinativ gebunden werden können.

Solvatation und Löslichkeit polyanioniger Salze in Ammoniak.

Alle vorstehenden Betrachtungen beziehen sich, wie bereits betont, vorerst nur auf den Zustand der Natriumverbindungen in ihrer absolut ammoniakalischen Lösung. Dort sind die Verbindungen natürlich solvatisiert, d. h. in Form von Amminen vorhanden. In der nachfolgenden Mitteilung wird gezeigt, dass man solche Ammine auch in fester Form erhalten kann.

Es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Grund aller komplexchemischen Erfahrungen anzunehmen, dass es vorzugsweise die Natriumionen der polyanionigen Salze sind, die sich in der Lösung mit Ammoniakmolekülen beladen oder, genauer ausgedrückt, dass die Natriumionen Ammoniakmoleküle fester binden als die viel grösseren komplexen Anionen; letztere tragen zwar eine grössere Ladung, ihre Feldwirkung ist aber durch die Hülle der koordinierten Atome geschwächt[1]). Die oben gegebene Formulierung der polyanionigen Salze bedarf daher noch einer Ergänzung: Man hat es in der Lösung mit Salzen zu tun, die aus dem Polyanion und Natriumamminkationen bestehen, entsprechend der allgemeinen Formel

$$[Na(NH_3)_m]_n^+[R(R)_x]^{n-}.$$

Man kann unter gleichen Gesichtspunkten die Löslichkeitsverhältnisse der polyanionigen Salze diskutieren. Die Polysalze sind durchweg löslich, ihre Grundkörper Na_2S, Na_2Se, Na_2Te, Na_3As, Na_3Sb und Na_3Bi zeichnen sich dagegen durch Schwerlöslichkeit aus. K. Fajans[2]) hat bei den Alkalihalogeniden festgestellt, dass die Löslichkeit parallel geht mit der steigenden Differenz der Feldwirkungen von Kation und Anion. In unserem Falle bewirkt ganz entsprechend die Vergrösserung des einfachen Anions im Grundkörper durch Komplexbildung eine Erhöhung der Löslichkeit.

[1]) Vgl. K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921. M. E. Lembert, Z. physikal. Ch. **104**, 101. 1923. [2]) K. Fajans, Naturw. **9**, 729. 1921. Vgl. auch A. Magnus, Z. anorg. Ch. **124**, 312. 1922.

Verhalten des Natriums in Ammoniak gegen Metalle fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen.

Bildung und Zusammensetzung der Metallphasen.

Zu den polyanionigen Salzen stehen in scharfem Gegensatz die in ammoniakalischer Lösung gebildeten Reaktionsprodukte des Natriums mit Elementen, die in den grossen Perioden des Systems fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen (Gruppe I bis III in Tabelle 1). Diese Stoffe werden bei der Umsetzung als meist dunkel gefärbte, feinteilige Niederschläge gefällt, die keinerlei Anzeichen einer Löslichkeit erkennen lassen. Sie haben metallischen Charakter, werden unter Druck glänzend und enthalten, soweit sie untersucht sind, kein Ammoniak in chemischer Bindung. Offenbar handelt es sich um typische Legierungsphasen.

Zunächst bedarf die Frage der Erörterung, welche Bedeutung in diesen Fällen den Wendepunkten der Potentialkurven zukommt. Die Sachlage ist ja ähnlich wie bei der Messung der Spannungskonzentrationslinien von Legierungsreihen und G. Tammann[1]) hat nachdrücklichst darauf hingewiesen, dass bei niederer Temperatur ein Spannungssprung im allgemeinen sowohl den Wechsel der Kristallart wie auch nur die Resistenzgrenze einer Mischkristallreihe anzeigen kann. Tammann hat aber auch hervorgehoben[2]), dass bei Legierungen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und der Metalle der seltenen Erden erfahrungsgemäss kein Schutz des unedleren Metalls durch das edlere eintrete, also keine Resistenzgrenzen zu beobachten seien. Solche Legierungen liegen aber hier vor. Überdies liefern unsere Versuche selbst den Hinweis, dass die Potentialsprünge auf den Wechsel der Kristallart zurückzuführen sind. Es tritt nämlich in allen Fällen ein Wendepunkt annähernd dann auf, wenn das zugefügte Metallsalz dem vorhandenen Natrium äquivalent ist, d. h. wenn der Bodenkörper nur mehr aus dem edleren Metall besteht. Ein solcher Wendepunkt am Ende der Titration besagt, dass im Bodenkörper anfänglich vorhandenes Natrium durch die edlere Legierungskomponente nicht vor der Einwirkung des Metallsalzes geschützt wird.

Zur Beurteilung der Resultate unserer Versuche ist es nun wichtig zu bemerken, dass die Bildung eines neuen Bodenkörpers durchaus

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig 1923. [2]) Lehrbuch der Metallographie, S. 395. Leipzig 1923.

nicht immer bei einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis der Legierungskomponenten beginnen muss. Um dies zu erläutern, nehmen wir an, es werde bei der Titration zunächst eine Phase *NaM* gefällt, die in gewissem Ausmass mit beiden Komponenten *Na* und *M* Mischkristalle bilden möge, wie es ja in intermetallischen Systemen als Regel betrachtet werden kann. Das Homogenitätsgebiet der genannten Phase erstrecke sich beispielsweise von 40 bis 60 Atomproz. Natrium. Dann fällt vielleicht zu Anfang ein Bodenkörper mit 60 Atomproz. Natrium, der mit fortschreitender Titration immer natriumärmer wird; ein neuer Bodenkörper und damit ein Wendepunkt in der Potentialkurve wird erst dann auftreten, wenn der Natriumgehalt des ersten Niederschlags auf 40 Atomproz. gesunken ist, d. h. der Wendepunkt kommt gegenüber der „idealen" Zusammensetzung *NaM* des ersten Bodenkörpers um 10 Atomproz. Natrium zu spät. Man wird also bei der Titration von Natriumlösungen mit Metallsalz im Falle unlöslicher Legierungen ohne Resistenzgrenzen immer nur die Homogenitätsgrenzen der gebildeten Phasen an der natriumärmeren Seite finden und man darf deshalb die Ergebnisse nicht ohne weiteres durch eine chemische Formel wiedergeben.

Hierzu kommt noch, dass die Genauigkeit der Resultate bei den unlöslichen Legierungen an sich geringer ist als bei den löslichen polyanionigen Salzen: Obwohl die Niederschläge sehr feinteilig und daher der Einwirkung des Metallsalzes auf grosser Oberfläche zugänglich sind, werden die einzelnen Kristallite doch nicht völlig homogen sein infolge der mangelnden Beweglichkeit der Atome im Gitter bei der tiefen Versuchstemperatur.

Solchen Umständen ist es zuzuschreiben, dass die obenerwähnten Wendepunkte am Ende der Titrationen meist etwas zu früh auftreten. Es liegen dann nicht die reinen edleren Metalle als Bodenkörper vor, sondern sie enthalten wahrscheinlich noch geringe Mengen Natrium. Zu Beginn der Versuche ist ferner die Lösung des überschüssigen Natriums einige Zeit mit der schon gebildeten festen Metallphase in Berührung und hierdurch mag die Bildung von Natriumamid und Wasserstoff beschleunigt werden, so dass schliesslich etwas weniger freies Natrium für die Umsetzung mit der Masslösung zur Verfügung steht.

Aus diesen Gründen sind unsere Resultate in den Gruppen I bis III der Tabelle 1 nicht formelmässig wiedergegeben. Einzelheiten finden sich unten bei der Beschreibung der Versuche in Tabelle 11.

Man kann daraus mit einigem Vorbehalt[1]) und unter Berücksichtigung des oben Gesagten etwa auf die Bildung folgender Phasen schliessen:

Cu	$NaZn_{12}$ (?), *Zn*	—
Ag	$NaCd_{5-7}$, *Cd*	—
NaAu, *Au*	$NaHg_2$, *Hg*	*NaTl*, $NaTl_2$, *Tl*.

Diese Phasen werden mit zwei Ausnahmen auch durch die thermische Analyse angezeigt. Nach N. S. KURNAKOW und N. A. PUSCHIN[2]) tritt im Zustandsdiagramm Natrium—Thallium als natriumärmste Phase *NaTl* auf, während im Titrationsversuch ausser *NaTl* auch noch $NaTl_2$ gefunden wurde. Wir glauben auch röntgenographisch Anzeichen für die Existenz einer Phase mit mehr als 50 Atomproz. *Tl* erhalten zu haben, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Die zweite Ausnahme bildet *NaAu*, das im Zustandsdiagramm Natrium—Gold nach C. H. MATHEWSON[3]) nicht zu erkennen ist. Eine röntgenographische Untersuchung über diesen Punkt ist in Vorbereitung.

Es fällt auf, dass unsere Titrationskurven hier im Gegensatz zu den metallographischen Untersuchungsverfahren meist nur eine einzige Mischphase in jedem System erkennen lassen. Hierfür lassen sich zwei Gründe angeben. Einmal zerfallen oft natriumreiche Phasen, wie sie aus dem Schmelzfluss erhalten werden können, in Berührung mit flüssigem Ammoniak unter Extraktion von freiem Natrium; die Titrationskurve gibt aber nur gegen Ammoniak stabile Phasen an. Man kann dies etwa bei der Titration von Natriumlösung mit Quecksilbercyanid gut beobachten: Zuerst bildet sich eine natriumreichere Phase als $NaHg_2$; die überstehende Lösung wird schliesslich auf Zusatz von $Hg(CN)_2$ immer für kurze Zeit farblos, nimmt aber dann wieder unter Blaufärbung Natrium aus dem Bodenkörper auf[4]) und dies wiederholt sich solange, bis bei $NaHg_2$ als Bodenkörper dauernde Entfärbung und Potentialsprung eintreten. Ähnliches lässt sich bei der Umsetzung von Natrium mit Aurojodid beobachten. Andererseits ist auch verständlich, dass (mit Ausnahme des Systems *Na—Tl*) nach einer ersten Mischphase keine zweite mehr, sondern nur noch der

[1]) Es wird vorausgesetzt, dass die durch Wendepunkte angedeuteten Mischphasen kein sehr breites Homogenitätsgebiet haben, was nach den Ergebnissen der thermischen Analyse für solche Natriumlegierungen im allgemeinen auch zutrifft. [2]) N. S. KURNAKOW und N. A. PUSHIN, Z. anorg. Ch. **30**, 86. 1902. [3]) C. H. MATHEWSON, Z. Metallogr. **1**, 81. 1911. [4]) C. A. KRAUS und H. F. KURTZ haben dies schon beobachtet (vgl. J. Am. chem. Soc. **47**, 43. 1925).

natriumfreie Bodenkörper in der Potentialkurve ausgeprägt ist: Die Reaktion vollzieht sich nach Entfärbung der Natriumlösung an der festen Phase; bei $-50°$ sind die Atome im Kristall nicht mehr hinreichend beweglich, um mit der Änderung des Mengenverhältnisses der Komponenten sich in weitere Verbindungsgitter einordnen zu können.

Struktur der Metallphasen.

Im Rahmen unserer Betrachtungen erhebt sich vor allem die Frage, ob die zuletzt beschriebenen Metallphasen (Gruppe I bis III in Tabelle 1) das gleiche Bauprinzip aufweisen wie die polyanionigen Salze (Gruppe IV bis VI in Tabelle 1), d. h. ob etwa die Atome der edleren Metalle im Gitter jener Phasen komplexe Baugruppen bilden, die den Polyanionen der genannten Salze entsprechen. Gegebenenfalls wäre dann der Unterschied beider Stoffgruppen nur gradueller Natur und käme unter anderem in der verschiedenen Löslichkeit in Ammoniak zum Ausdruck.

Die Frage lässt sich nur durch röntgenographische Untersuchung beantworten. Eine Komplexstruktur ist nun nach den bisherigen Erfahrungen an Legierungen wenig wahrscheinlich, denn man hat immer Atomgitter gefunden. Man muss aber berücksichtigen, dass über den Gitterbau speziell von Legierungen der stark elektropositiven Metalle, wie sie in unserem Falle vorliegen, noch nichts bekannt ist.

Wir haben die röntgenographische Untersuchung solcher Legierungen auch aus anderen Gründen in Angriff genommen und werden in späteren Mitteilungen darüber berichten. In diesem Zusammenhang sei nur erwähnt, dass es unter anderem gelang, den Gitterbau von *NaTl* aufzuklären, einer Phase, die auch bei der Umsetzung von Thallojodid mit Natrium in Ammoniak durch einen Wendepunkt der Potentialkurve angezeigt wird. *NaTl* kristallisiert kubisch mit flächenzentrierter Translationsgruppe und enthält je 8 Atome Natrium und Thallium im Elementarkörper. Die Intensität der Röntgenreflexe steht in bester Übereinstimmung mit einer Struktur, bei der jedes Thalliumatom von 4 Natrium- und 4 Thalliumatomen umgeben ist, und zwar derart, dass die letztgenannten 8 Atome abwechselnd die Ecken eines Würfels besetzen, also alle gleich weit vom Thalliumatom im Mittelpunkt entfernt sind. Die Struktur stellte ein typisches Atomgitter dar und bestätigt die Erwartung.

Obwohl noch nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten Metallphasen der Gruppen I bis III strukturell aufgeklärt sind, wird man doch

mit Rücksicht auf die allgemeinen röntgenographischen Erfahrungen[1]) an Legierungen diesen Befund verallgemeinern dürfen:

Die in Ammoniak nachgewiesenen unlöslichen Reaktionsprodukte des Natriums mit Elementen fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen haben keine Komplexstruktur mehr wie die polyanionigen Salze; es sind intermetallische Phasen mit Atomgittern.

Atombau und Fähigkeit zur Bildung von Polyanionen.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich in folgendem Satz zusammenfassen:

Salzartige Verbindungen vom Typus der Polysulfide bilden mit Natrium in Ammoniak jene Elemente der grossen Perioden des Systems, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen; Elemente, die fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen ihren Platz haben, bilden unter gleichen Umständen unlösliche Metallphasen mit Atomgittern.

Es fällt auf, dass die Fähigkeit zur Bildung polyanioniger Salze jenen Elementen zukommt, die auch flüchtige Hydride liefern (Regel von PANETH), die also nur unbesetzte n_{22}-Bahnen aufweisen; die Grundkörper der polyanionigen Salze sind die Salze der flüchtigen Hydride.

Die Resultate für Germanium, Gallium und Indium stehen noch aus; wir sind mit der Untersuchung ihres Verhaltens gegen Natrium in Ammoniak beschäftigt und glauben es auf Grund des oben formulierten Satzes voraussagen zu können.

Zur Sicherheit haben wir genauer geprüft, ob beim Übergang vom Blei zum Thallium die Löslichkeit der Natriumverbindungen in Ammoniak wirklich sprungartig verschwindet. Wie in der 2. Mitteilung gezeigt werden soll, kann man Lösungen polyanioniger Salze verhältnismässig bequem erhalten durch Extraktion erschmolzener Legierungen mit flüssigem Ammoniak. Während Bleilegierungen sich dabei ziemlich leicht lösen, ging bei längerem Auswaschen einer Legierung von der annähernden Zusammensetzung *NaTl* nur eine geringe Menge Natrium, aber keine nachweisbare Spur Thallium in das Filtrat; Legierungen mit wesentlich höherem Thalliumgehalt werden nicht angegriffen.

[1]) Vgl. auch die 2. Mitteilung.

Die scharfe Zweiteilung unserer Natriumverbindungen erinnert an die öfter beobachteten „Eigenschaftssprünge“[1]) in systematisch ausgewählten Stoffreihen; sie kann aber nicht unmittelbar damit verglichen werden, weil in unserem Falle die beiden Stoffklassen unter verschiedenen Bedingungen untersucht sind (fest und gelöst); ob polyanionige Salze der Gruppen IV und V auch in ammoniakfreiem Zustand existieren, soll in den folgenden Mitteilungen erörtert werden.

Scheinbar ist die Fähigkeit zur Legierungsbildung mit Natrium und anderen sehr unedlen Metallen im periodischen System ziemlich scharf abzugrenzen: Unseres Wissens ist keine als Verbindung anzusprechende Legierungsphase des Natriums mit einem Element der sogenannten Übergangsreihen *Sc—Ni*, *Y—Pd*, *La—Pt* und *Ac—U* bekannt. Die spärlichen Angaben der Literatur hierüber scheinen höchstens auf eine geringe Mischkristallbildung zu deuten. Kupfer und Silber, die ja an der Grenze solcher Übergangsreihen stehen, leiten vielleicht dazu über. Nach E. Quercigh[2]) bildet Silber mit Natrium nur mehr Mischkristalle.

Beschreibung der Versuche.

Apparatur zur quantitativen Untersuchung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Titrationsgefäss und Bürette.

Die Empfindlichkeit der untersuchten Stoffe macht vollständigen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit notwendig. In Fig. 1 ist der benutzte Titrationsapparat schematisch wiedergegeben. Er besteht aus dem eigentlichen Reaktionsgefäss *A*, an das eine Gay-Lussacsche Bürette *B* angesetzt ist, deren Ausflusskapillare *C* oben in die Wand des Reaktionsgefässes *A* eingeschmolzen ist und dann in einer nach unten gerichteten Ausflussöffnung endigt. Die Lösung bekannten Gehalts in *B* wird mit Stickstoff portionsweise nach *A* gedrückt, und zwar mit einer später beschriebenen Vorrichtung, die es erlaubt, die Masslösung tropfenweise zu dosieren. Die Skala der Bürette war in 0·2 cm^3 geteilt; die Eichung erfolgte am fertigen Apparat, also unter Berücksichtigung des Kapillarvolumens. Vor jeder Volumenablesung lässt man zwischen *A* und *B* Druckausgleich eintreten; dabei zieht sich die Lösung aus der Ausflussöffnung zurück und diese Öffnung darf deshalb nicht enger als etwa 1·5 mm sein, weil sonst die

[1]) Vgl. darüber etwa die Zusammenfassung bei H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **34**, 435. 1928. [2]) E. Quercigh, Z. anorg. Ch. **68**, 301. 1910.

Lösung teilweise dort hängen bleibt. Am besten wird die Öffnung horizontal angeschliffen, weil die Tropfen dann abfallen, ohne sich an der Kapillare hinaufzuziehen. Wasser als Eichflüssigkeit zeigt eine etwas andere Niveaudifferenz zwischen B und C als flüssiges Ammoniak infolge der verschiedenen Oberflächenspannung; der hierdurch bewirkte Fehler war aber in unserem Falle zu vernachlässigen.

Das Reaktionsgefäss A trägt eine Schliffkappe mit dem als Rührerführung dienenden Glasrohr F und den zwei eingeschliffenen Elektrodenträgern E_1 und E_2. Der gläserne Rührer schleift nicht unmittelbar im Glasrohr F, sondern letzteres ist oben und unten je mit einem kurzen Platinröhrchen ausgekleidet, die als Lager dienen. Etwa abgeriebene Platinteilchen können nicht in die Lösung fallen, sondern werden im Glasbecher G aufgefangen, der mit dem Rührer verschmolzen ist. Das untere Ende des Rührers hat die üblichen Flügel und endigt in einer pilzartigen Verbreiterung, die zum Zertrümmern dünnwandiger Glaskugeln mit Substanzproben dient. Oben kann das Führungsrohr F bei eingesetztem Rührer durch eine Schliffkappe S verschlossen werden, so dass sich der Apparat evakuieren lässt. Die seitlichen Ansätze dienen zur Verbindung mit der Vakuumapparatur.

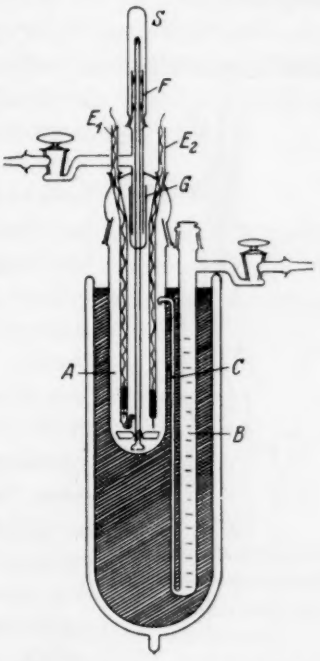


Fig. 1. Apparat zur Ausführung potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen in flüssigem Ammoniak.

In die unteren Enden der Rohre E_1 und E_2 werden geeignete Platinelektroden eingeschmolzen, deren Ableitung zum Messinstrument durch Quecksilber und Kupferdraht in bekannter Weise hergestellt wird. Für die Leitfähigkeitsmessungen dienten hier blanke Platinelektroden von etwa 0·25 cm^2 einseitiger Oberfläche.

Bei der Untersuchung von Reaktionen durch Potentialmessung kam ein glatter Platindraht zur Verwendung, der vorher in Chromschwefelsäure gereinigt und in der Flamme ausgeglüht worden war. Das Potential dieses Drahtes musste natürlich gegen eine während

des Versuchs konstante Vergleichselektrode gemessen werden. Sämtliche Messungen auf eine immer wieder genau reproduzierbare Vergleichselektrode zu beziehen, erschien unnötig, weil es sich nur um Feststellung von Potentialänderungen handelte. Eine nur während eines Versuchs nahezu konstante Bezugselektrode wird in Anlehnung an die „gebremsten" Elektroden von ERICH MÜLLER[1]) folgendermassen hergestellt:

Ein Stückchen Platindraht wird nach Fig. 2 bei *a* in ein enges, sorgfältig gereinigtes Glasrohr eingeschmolzen und das Ende des Rohres kurz unterhalb *a* zu einer sehr engen, zweimal gebogenen Kapillare *k* ausgezogen. Die Kammer *b* wird dann durch *r* unter Erwärmen längere Zeit hoch evakuiert, die Kapillare *k* bei *x* abgeschmolzen und die fertige Kapillarelektrode bei *e* an das Elektrodenrohr E_1 (Fig. 1) angesetzt, und zwar in solcher Höhe, dass sie nach Kondensation von Ammoniak in *A* vollständig in die Flüssigkeit taucht. Zu Beginn des Versuchs wird die Kapillare *k* mit Hilfe des Rührers *R* an der vorher angeritzten Stelle *y* abgebrochen, so dass sich die Kammer *b* vollständig mit der Lösung füllt. Auf diese Weise wird anfangs ein kleiner, zu vernachlässigender Bruchteil (in unserem Falle etwa 0·1 cm³ von 50 bis 70 cm³) eingeschlossen, der seine Zusammensetzung nicht ändern kann und daher dem Platin in *b* konstantes Potential erteilt.

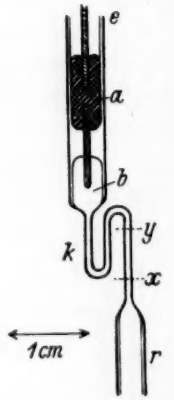


Fig. 2.
Bezugselektrode für die potentiometrische Titration in flüssigem Ammoniak.

Bei vielen Versuchen wurde die Vergleichselektrode auf solche Weise mit Natriumlösung gefüllt, die dem Platin ein sich momentan einstellendes Potential erteilt. In solchen Fällen muss die Elektrode vorher gründlichst entgast werden, weil sich die Natriumlösung sonst im Laufe weniger Stunden vollständig unter Wasserstoffentwicklung entfärbt. Sorgfältig vorbereitete Elektroden enthielten nach 24 Stunden keine sichtbaren Gasbläschen. Es muss noch hervorgehoben werden, dass das Potential nicht allzu verdünnter Natriumlösungen sich mit der Konzentration nur äusserst wenig ändert[2]); eine gleichmässige

[1]) ERICH MÜLLER, Z. anal. Ch. **75**, 235. 1928. [2]) Vgl. die Potentialmessungen an Natriumkonzentrationsketten in flüssigem Ammoniak von C. A. KRAUS (J. Am. chem. Soc. **36**, 871. 1914).

und langsame Potentialänderung im Laufe eines Versuchs hätte übrigens die Resultate nicht beeinflusst.

Enthielt das Reaktionsgefäss *A* zu Beginn nicht Natriumlösung, so destillierten wir manchmal auch vor dem Abschmelzen bei *x* einige Milligramm des Metalls mit Hilfe eines elektrischen Öfchens bei möglichst niederer Temperatur aus *r* durch *k* nach *b* (Fig. 2). Bei der Titration von Selen mit Natriumlösung wurde die leere Kapillarelektrode erst geöffnet, nachdem bereits etwas Natriumlösung zur Selensuspension in *A* zugefügt war und sich eine Polyselenidlösung gebildet hatte; hier diente also die Polyselenidlösung als Elektrodenfüllung und in ähnlicher Weise verfuhren wir auch in anderen Fällen.

Einwägen luftempfindlicher Substanzen.

Ammoniakalische Natriumlösungen zersetzen sich ziemlich rasch, wenn das Metall Spuren von Oxyd enthält. Da unsere Versuche bis zu 24 Stunden beanspruchten, so musste zur Herstellung haltbarer Lösungen für grosse Reinheit des Natriums Sorge getragen werden.

Die Einführung gewogener Mengen reinen Natriums geschah auf folgende Weise:

Das Natrium wird in dünnwandige Glaskugeln abgefüllt mit Hilfe der in Fig. 3 gezeichneten Vorrichtung. Eine Kugel endigt ursprünglich in einer engen, langen Kapillare, deren Form aus Fig. 3 zu ersehen ist. Die Kugel wird zunächst im Füllgefäss längere Zeit durch Evakuieren getrocknet und dann samt der Kapillare gewogen. Hierauf bringt man die Kugel wieder in das Abfüllgefäss, und zwar so wie die Fig. 3 zeigt. Dann wird durch den Schliffansatz *X* längere Zeit hoch evakuiert und dabei die untere Hälfte des Abfüllgefässes mit einem Ölbad auf etwa 200° erwärmt, um die Wasserhaut an der inneren Kugelwand möglichst zu entfernen. Nach der Abkühlung lässt man durch *X* reinen trockenen Stickstoff einströmen, öffnet die Schliffkappe *K* und legt rasch ein kompaktes Stück möglichst oxydfreien destillierten Natriums an die in Fig. 3 bezeichnete Stelle. Man evakuiert sofort wieder und erhitzt nach einiger Zeit das Natrium mit einem Ölbad langsam zum Schmelzen. Das blanke Metall fliesst in

Fig. 3. Vorrichtung zum Einfüllen oxydfreien Natriums in Glaskugeln.

den Ansatz Z, während das Oxyd vollständig als zusammenhängende Haut liegen bleibt. Durch vorsichtiges Einlassen von reinem Stickstoff kann das flüssige Natrium in die Kugel gedrückt werden, und zwar in solcher Menge, dass nur die untere Hälfte der Kugel sich füllt. Der Stickstoff wird hierauf wieder soweit abgepumpt, dass das in der Kapillare befindliche Metall sich etwa bis s zurückzieht. Diese Operation gelingt nur dann einwandfrei, wenn die Kugel vorher gut ausgetrocknet wurde; sonst adhäriert das flüssige Natrium am Glas und die Kugel entleert sich wieder vollständig beim Absaugen. Man lässt schliesslich abkühlen, füllt mit Stickstoff bis Atmosphärendruck, öffnet die Schliffkappe K und taucht nun den Ansatz Z allein in das heisse Ölbad; in dem Augenblick, wo das noch in Z befindliche Metall sich zu verflüssigen beginnt, zieht man die Kugel samt Kapillare mit Hilfe eines Glashakens heraus. Die untere Hälfte der Kapillare bis s ist dann noch mit festem Metall gasdicht verschlossen. Die Kapillare wird in ihrem oberen metallfreien Teil nahe der Kugel abgeschmolzen und die gefüllte Kugel mit der gereinigten Kapillare gewogen. Die Titration solcher Natriumproben ergab innerhalb analytischer Fehlergrenzen Übereinstimmung mit der Wägung.

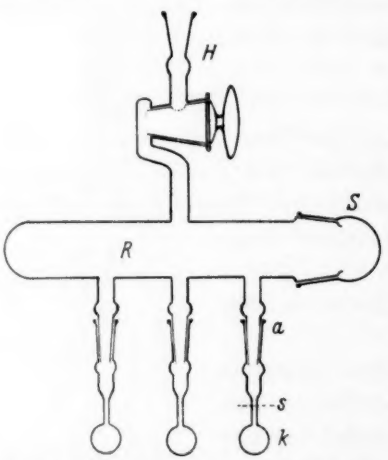


Fig. 4. Vorrichtung zum Abfüllen luftempfindlicher oder hygroskopischer Stoffe in Glaskugeln.

Andere luftempfindliche oder hygroskopische Substanzen, wie Zinkjodid und Wismutjodid, füllten wir mit Hilfe des in Fig. 4 gezeichneten Geräts in Glaskugeln ab. Das Rohr R mit Schliffkappe S trägt einen Schliffansatz H mit Hahn zum Evakuieren und Einlassen von Stickstoff, ferner eine Anzahl von seitlichen Ansätzen a mit Normalschliffkonus. Letztere tragen dünnwandige Glaskugeln k, die vorher samt ihrer Normalschliffhülse gewogen wurden. Die Schliffe a dürfen nur in der oberen Hälfte gefettet werden. Man evakuiert durch H längere Zeit an der Quecksilberpumpe, füllt mit trockenem Stickstoff und kann dann durch S beispielsweise im Falle des Wismutjodids das Ende des Sublimationsrohres einführen, aus dem zur Fern-

haltung der Luft Stickstoff ausströmt. Die Substanz wird durch Neigen nach *R* befördert und dort eingeschlossen, wobei über *H* ebenfalls dauernd Stickstoff einzuleiten ist. Schliesslich evakuiert man abermals, schliesst *H*, verteilt die Substanz durch Neigen in die Kugeln *k*, schmilzt bei *s* ab und wägt jede Kugel mit ihrer gereinigten Schliffhülse.

Die Substanzkugeln wurden bei unseren Versuchen zu Beginn im Titriergefäss *A* (Fig. 1) unter Stickstoff mit dem Rührerende zertrümmert; Kugeln mit Natrium öffneten wir häufig erst unter dem flüssigen Ammoniak, um eine geringe Zersetzung der Natriumlösung schon während der Kondensation zu vermeiden. Substanzkugeln in der Bürette *B* wurden ebenfalls unter Stickstoff mit einem Glasstab geöffnet, wobei darauf zu achten war, dass am Glasstab keine Substanzteilchen hängen blieben.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass Natriumlösungen, die unter den geschilderten Vorsichtsmassregeln in sorgfältig evakuierten Gefässen mit reinem Ammoniak hergestellt werden, bei etwa $-50°$ in 24 Stunden nur wenige Prozente ihres Gehalts an freiem Metall einbüssen.

Durchführung der Versuche.

Fig. 5 zeigt die Gesamtapparatur mit dem bei *T* eingesetzten Titriergefäss, das in Fig. 1 schon genauer wiedergegeben ist. Sämtliche Teile waren verschmolzen oder durch Schliffe verbunden.

Der Stickstoff passierte zunächst mehrere Intensivwaschflaschen mit Chromchlorür, dann je zwei Waschtürme mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure, schliesslich ein grosses U-Rohr mit Phosphorpentoxyd; er konnte durch das Manometerventil V_2 ins Freie entweichen, wenn Hahn 3 geschlossen war.

Die gesamte Apparatur links vom Hahn 3 liess sich mit einer dreistufigen Quecksilberpumpe evakuieren, wobei der Quecksilberdampf in der mit flüssiger Kalium-Natriumlegierung beschickten Falle[1]) *K* absorbiert wurde.

Das Ammoniak wurde durch Hahn 1 eingeleitet und über den Dreiweghahn 2 zunächst durch das Ventil V_1 geschickt, bis die Luft zwischen 1 und 2 verdrängt war. Von 2 ab nach rechts war vorher evakuiert worden. Zur Trocknung kondensierten wir das Ammoniak

[1]) A. L. Hughes und F. E. Poindexter, Phil. Mag. (6) **50**, 423. 1925. G. J. Finch, Nature **119**, 856. 1927.

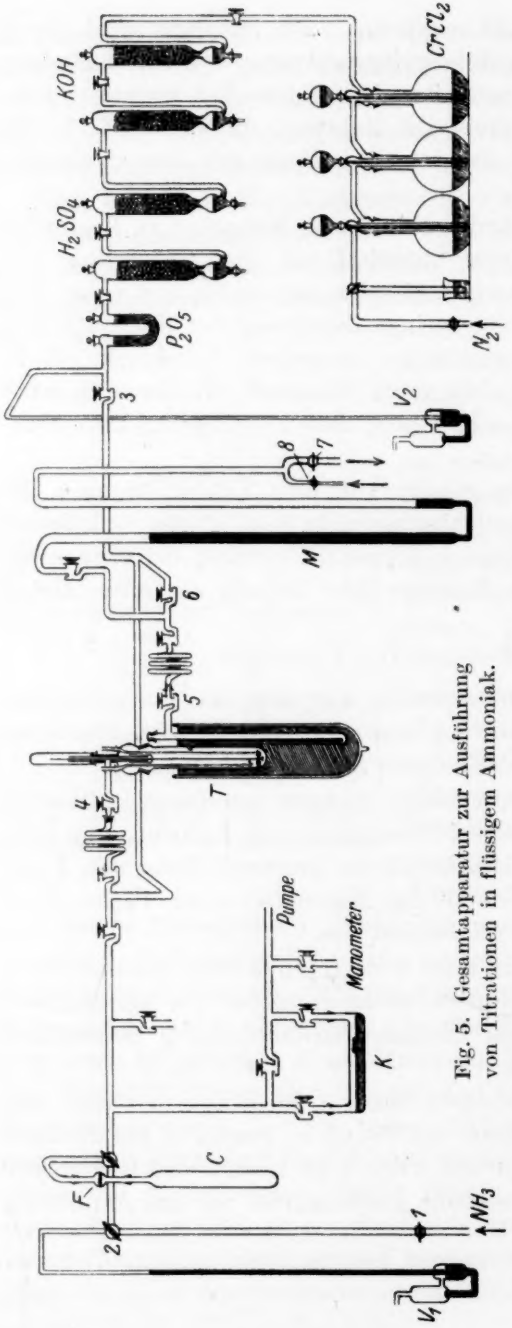


Fig. 5. Gesamtapparatur zur Ausführung von Titrationen in flüssigem Ammoniak.

zuerst in C über Natrium, liessen dann einen Teil durch V_1 wieder absieden und destillierten die Mittelfraktion in den Titrationsapparat T. Ein Jenaer Frittenfilter F verhinderte das Mitreissen von Natrium aus C.

Der Titrationsapparat musste nach dem Einfüllen der Substanzen möglichst lange und hoch evakuiert werden, weil sonst die Natriumlösung nicht haltbar war. Falls die Bürette eine luftempfindliche, in eine Glaskugel eingeschmolzene Substanz enthielt, wurde nach dem Auspumpen Stickstoff eingelassen und die Glaskugel am Boden der Bürette mit einem Glasstab geöffnet; dabei strömte Stickstoff am oberen Ende der Bürette aus und hielt die Luft fern. Hierauf wurde abermals längere Zeit ausgepumpt und schliesslich Ammoniak im Reaktionsgefäss (50 bis 70 cm^3) und in der Bürette (meist etwa 70 cm^3) kondensiert. Das Ammoniak durfte dabei nur durch Hahn 4 eingeleitet werden, damit die Lösung in der Bürette bei Druckschwankungen

nicht vorzeitig in das Reaktionsgefäss lief; Hahn 5 war dabei geschlossen. Zur Kühlung des Titrationsapparats diente ein früher beschriebener automatischer Kryostat[1]). Die Temperatur musste während des ganzen Versuchs deshalb sorgfältig konstant gehalten werden, weil Temperaturschwankungen das Volumen der Lösung in der Bürette infolge Verdampfung merkbar änderten.

Nach beendeter Kondensation liessen wir durch Hahn 4 (Hahn 5 noch geschlossen) langsam Stickstoff bis Atmosphärendruck in den Titrationsapparat einströmen, wobei die in der Bürette aufsteigenden Gasblasen eine gleichmässige Durchmischung der Lösung bewirkten. Hierauf wurden Hahn 5 und 6 zum Druckausgleich geöffnet und die Schliffkappe über der Rührerführung (*S* in Fig. 1) abgenommen. Während des ganzen Versuchs strömte Stickstoff durch Hahn 4 in die Rührerführung, trat oben aus und verhinderte das Eindringen von Luft; gasförmiges Ammoniak wurde dabei nur in so geringer Menge herausgespült, dass es am Gasauslass kaum durch den Geruch festzustellen war. Jetzt konnte mit dem Rührer eine Substanzkugel im Reaktionsgefäss zerdrückt und dann die abgeschmolzene Kapillare der Vergleichselektrode geöffnet werden. Schliesslich wurde das obere Rührerende noch mit einem Getriebe verbunden.

Zur Potentialmessung kam ein Kompensationsapparat von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., zur Verwendung unter Zuhilfenahme eines Spiegelgalvanometers (1 mm/m = $1{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$ Amp.) als Nullinstrument.

Die Masslösung wurde in kleinen gemessenen Portionen aus der Bürette nach dem Reaktionsgefäss gedrückt; hierzu diente das lange Quecksilbermanometer *M* (Fig. 5). Die 1 cm weiten Schenkel dieses Manometers waren unten durch eine längere Kapillare von 1 mm lichter Weite verbunden, um allzu rasche Bewegungen des Quecksilbers zu dämpfen. Oben stand das Manometer einerseits mit der Apparatur zwischen den Hähnen 5 und 6 in Verbindung, andererseits mit einem Dreiwegstück, dessen freie Enden einen sehr engen Kapillarhahn 8 und einen weiten Hahn 7 mit Verbindung zu einer Wasserstrahlpumpe trugen. Zunächst wurde bei offenen Hähnen 5 und 6 das Quecksilber im rechten Manometerschenkel mit der Wasserpumpe hochgesaugt, so dass sich der linke Schenkel mit Stickstoff von Atmosphärendruck füllte. Dann wurden Hahn 7 und 6 geschlossen; durch

[1]) E. Zintl und S. Neumayr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 234. 1930.

den Kapillarhahn 8 liess man langsam Luft einströmen, so dass der Stickstoff in der Bürette etwas komprimiert und die Lösung tropfenweise in das Reaktionsgefäss getrieben wurde. Rasches Öffnen von Hahn 6 unterbrach den Zufluss augenblicklich und bewirkte Druckausgleich zwischen Reaktionsgefäss und Bürette. Mit dieser Vorrichtung liess sich die Masslösung ohne Mühe tropfenweise dosieren.

Nach jedem Zusatz von Masslösung musste sorgfältig Potentialkonstanz abgewartet werden, was namentlich bei der Bildung fester Legierungen oft einige Stunden in Anspruch nahm.

Die Leitfähigkeit der Natrium—Bleilösungen wurde in üblicher Weise mit Wechselstrom und Telephon gemessen.

Versuchsdaten für die einzelnen Systeme.

1. Natrium—Schwefel.

Eine Suspension reinen Schwefels[1]) in flüssigem Ammoniak, die zur Erhöhung der Leitfähigkeit 200 mg Natriumjodid gelöst enthielt, wurde mit Natriumlösung titriert. Die Vergleichselektrode wurde erst nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Natriumlösung geöffnet; sie füllte sich mit Polysulfidlösung. Zu Beginn musste nach jeder Zugabe von Natriumlösung sehr lange gewartet werden, weil der feste Schwefel sich nur langsam zu Polysulfid löst. Im Laufe der Titration findet der Abbau höherer Polysulfide bis zum Monosulfid statt.

Fig. 6 zeigt die erhaltenen Titrationskurven, die eine ganze Reihe von Wendepunkten aufweisen; aus der Lage der Wendepunkte wurde die Zusammensetzung der Verbindungen berechnet. Die Daten sind in der Tabelle 3 angegeben. Aus dem Volumen der bis zu den einzelnen Wendepunkten verbrauchten Masslösung („Wendepunkt cm^3“) ist das unter „gef.“ verzeichnete Atomverhältnis $Na:S$ und die unter x aufgeführte Zahl der Schwefelatome pro 2 Na abgeleitet.

Beim Versuch Nr. 33 weichen die x-Werte etwas stärker von ganzen Zahlen ab als weiterhin, weil hier zu Anfang infolge heftigen Rührens Schwefelteilchen über der Flüssigkeit an der Wand des Reaktionsgefässes hängen blieben.

Auffallend ist, dass nur Na_2S_6, Na_2S_4 und Na_2S bei allen drei Versuchen gefunden wurden, während Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_5 und Na_2S_7 nur in einzelnen Versuchen auftreten. Wahrscheinlich hängt dies mit schwer zu übersehenden Gleichgewichtsänderungen bei wechselnder

[1]) Eine Probe reinsten Schwefels verdanken wir Herrn Prof. Hönigschmid, München.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$Na:S$ ber.	$Na:S$ gef.	Na_2S_x x gef. =
33	−60·0	369·1 mg S	578·0 mg Na	10·34	Na_2S_6	0·333	0·326	6·13
		+ 200 mg NaJ	in 74·18 cm³	13·39	Na_2S_5	0·400	0·422	4·74
		in 80 cm³	$[Na] = 0·34$	16.69	Na_2S_4	0·500	0·526	3·80
				65·79	Na_2S	2·00	2·07	0·96
35	−61·0	63·1 mg S	102·7 mg Na	10·88	Na_2S_6	0·333	0·333	6·00
		+ 200 mg NaJ	in 74·03 cm³	15·95	Na_2S_4	0·500	0·489	4·09
		in 70 cm³	$[Na] = 0·06$	22·35	Na_2S_3	0·667	0·685	2·92
				30·68	Na_2S_2	1·000	0·940	2·13
				65·54	Na_2S	2·00	2·01	1·00
36	−60·0	47·2 mg S	73·8 mg Na	9·90	Na_2S_7	0·286	0·286	7·00
		+ 200 mg NaJ	in 75·43 cm³	11·51	Na_2S_6	0·333	0·332	6·02
		in 70 cm³	$[Na] = 0·04$	13·83	Na_2S_5	0·400	0·399	5·01
				16·82	Na_2S_4	0·500	0·486	4·12
				68·00	Na_2S	2·00	1·96	1·02

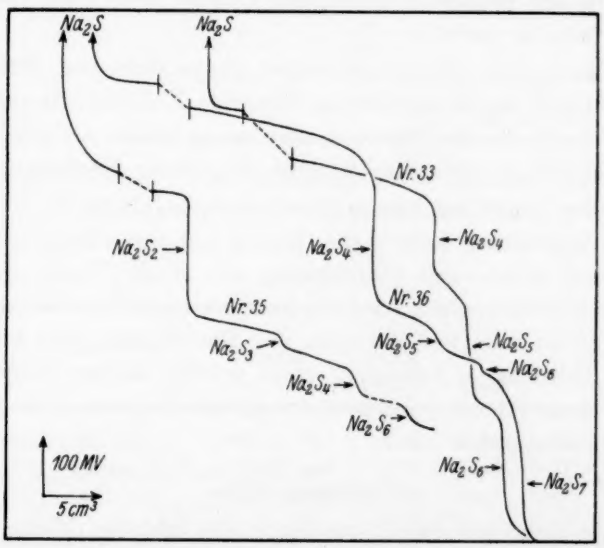


Fig. 6. System Natrium—Schwefel: Potentiometrische Titration von freiem Schwefel mit Natriumlösung in flüssigem Ammoniak.

Gesamtkonzentration zusammen ($[Na]$ variierte z. B. von 0·04 bis 0·34), die auch bei anderen Systemen (z. B. Natrium—Blei) zu beobachten waren und über die sich vorläufig nichts aussagen lässt. Na_2S_5

konnte in Versuch Nr. 35 vielleicht nur deshalb nicht festgestellt werden, weil das Potential in der Gegend des zugehörigen Wendepunktes zufällig nicht sicher gemessen werden konnte. Bei den Versuchen Nr. 33 und 35 wurde die Vergleichselektrode erst geöffnet, nachdem eine die Zusammensetzung Na_2S_7 übersteigende Natriummenge zugesetzt worden war, so dass diese Verbindung hier sich natürlich nicht mehr in der Titrationskurve markieren konnte.

Die Wendepunkte für Na_2S_6 und Na_2S_5 in der Kurve 36 erscheinen nach der Zeichnung infolge des gedrängten Massstabs wenig deutlich; sie sind aber aus den Messungen selbst eindeutig zu erkennen. Die Ausprägung der Wendepunkte änderte sich erheblich von Versuch zu Versuch; nur der Endpunkt bei Na_2S war immer durch einen sehr grossen Potentialsprung von nahezu 2 Volt gekennzeichnet, der nicht mehr vollständig in die Zeichnung aufgenommen ist. Es sei nochmal betont, dass die einzelnen Kurven hinsichtlich der Absolutwerte der Wendepunktspotentiale untereinander nicht vergleichbar sind, weil ja die Füllung der Bezugselektrode von Fall zu Fall nicht die gleiche Zusammensetzung hatte.

Die Lösung der schwefelreichsten Polysulfide war intensiv rot gefärbt, ähnlich wie konzentrierte wässerige Kaliumbichromatlösung, und nahm im Laufe der Titration eine immer hellere Gelbfärbung an; Na_2S selbst bildete sich zum Schluss als weisser Niederschlag.

C. Hugot[1]) hat bereits die Einwirkung von Schwefel auf Alkalimetalle in Ammoniak untersucht, jedoch nur unvollkommen. F. W. Bergstrom[2]) schloss auf die Bildung von Na_2S, Na_2S_2 und Na_2S_4 aus der Gewichtsabnahme, die ein kompaktes Schwefelstück in Natriumlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung und schliesslich bis zur vollständigen Auflösung eines gelben Niederschlags erfuhr. Unsere Methode deutet demgegenüber auf die Existenz einer grösseren Zahl von Polysulfiden hin.

2. Natrium—Selen.

Die Versuche mit Selen wurden in der gleichen Weise wie mit Schwefel durchgeführt.

Darstellung des Selens: Oxydation käuflichen Selens mit Salpetersäure, Sublimation des Selendioxyds in Sauerstoffstrom, Reduktion

[1]) C. Hugot, C. r. **129**, 299. 1899. [2]) F. W. Bergstrom, J. Am. chem. Soc. **48**, 146. 1926.

mit Hydrazinhydrat, Trocknen des gründlich gewaschenen Selenpulvers im Vakuum der Diffusionspumpe.

In Fig. 7 sind die Titrationskurven wiedergegeben, die Versuchsdaten finden sich in Tabelle 4.

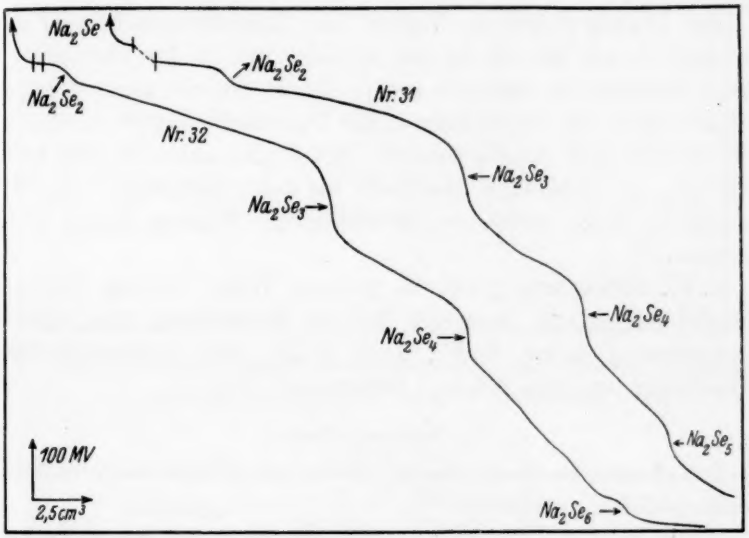


Fig. 7. System Natrium—Selen: Potentiometrische Titration von freiem Selen mit Natriumlösung in flüssigem Ammoniak.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	*Na* : *Se* ber.	*Na* : *Se* gef.	Na_2Se_x x gef. =
31	−60·0	104·8 mg *Se* + 200 mg *NaJ* in 75 cm³	70·8 mg *Na* in 74·03 cm³ [*Na*] = 0·04	12·48	Na_2Se_5	0·400	0·392	5·10
				16·07	Na_2Se_4	0·500	0·505	3·96
				21·59	Na_2Se_3	0·667	0·679	2·95
				32·07	Na_2Se_2	1·000	1·008	1·98
				63·89	Na_2Se	2·000	2·008	1·00
32	−60·0	32·52 mg *Se* + 200 mg *NaJ* in 80 cm³	20·12 mg *Na* in 75·93 cm³ [*Na*] = 0·01	11·56	Na_2Se_6	0·333	0·324	6·17
				—	Na_2Se_5	—	—	—
				18·20	Na_2Se_4	0·500	0·511	3·92
				24·20	Na_2Se_3	0·667	0·679	2·95
				35·80	Na_2Se_2	1·000	1·005	1·99
				72·34	Na_2Se	2·000	2·030	0·99

In Versuch Nr. 32 ist Na_2Se_5 zwar durch einen Wendepunkt angedeutet, der aber sehr flach erscheint und sich deshalb nicht genau auswerten liess. Na_2Se ist wie Na_2S durch einen sehr grossen Potentialsprung markiert. Na_2Se_6 konnte in Versuch Nr. 31 deshalb nicht festgestellt werden, weil die Vergleichselektrode erst später geöffnet wurde.

Die Lösung zeigte im Verlauf der Titration prächtige Farben: Bis etwa Na_2Se_5 war sie in der Aufsicht rot, in der Durchsicht bei grosser Schichtdicke ebenfalls rot, in dünner Schicht gegen das Tageslicht aber grün; sie wurde dann in der Durchsicht blutrot, nach Na_2Se_4 grün, hierauf nach Na_2Se_3 weinrot. Bei Na_2Se_2 nahm sie eine hellrote Farbe an, die schliesslich über Gelb bis zur vollständigen Ausfällung des weissen Na_2Se verblasste; überschüssiges Natrium färbte schliesslich blau.

F. W. Bergstrom[1]) hat in gleicher Weise wie bei Natrium–Schwefel festgestellt, dass sich bei der Einwirkung von Selen auf Natriumlösung zuerst Na_2Se, dann Na_2Se_2 und schliesslich höhere Polyselenide bis etwa $Na_2Se_{5\cdot7}$ bilden.

3. Natrium–Tellur.

Das System wurde in gleicher Weise wie Natrium–Schwefel und Natrium–Selen untersucht.

Darstellung des Tellurs: Oxydation von käuflichem Tellur zu Tellursäure, Reduktion mit Hydrazinhydrat und Destillation im Wasserstoffstrom.

Fig. 8 gibt die Titrationskurven, Tabelle 5 die Versuchsdaten.

Der erste Wendepunkt in Kurve 40 stimmt nicht mit der bei den folgenden Wendepunkten erreichten Genauigkeit auf die Verbindung Na_2Te_4, sondern ergibt $Na_2Te_{3\cdot6}$; es ist aber wahrscheinlich, dass es sich um Na_2Te_4 handelt. Bei Versuch Nr. 42 konnte hierfür kein Anzeichen gefunden werden, weil die Potentiale sich zu Beginn nur unregelmässig einstellten.

Die Flüssigkeit im Reaktionsgefäss war zu Anfang dunkelrot, wurde zwischen Na_2Te_3 und Na_2Te_2 violett, vor Na_2Te gelb und durch überschüssiges Natrium schliesslich blau. Na_2Te ist schwer löslich und wird durch einen sehr grossen Potentialsprung von etwa 1 Volt markiert.

Schon C. Hugot[2]) beobachtete die Bildung von Na_2Te aus den Komponenten in flüssigem Ammoniak. Eine sehr eingehende Unter-

[1]) F. W. Bergstrom, J. Am. chem. Soc. **48**, 146. 1926. [2]) C. Hugot, C. r. **129**, 388. 1899.

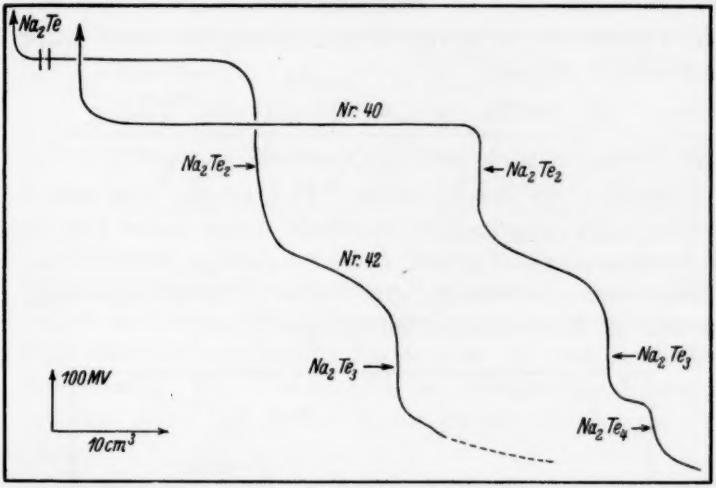


Fig. 8. System Natrium—Tellur: Potentiometrische Titration von freiem Tellur mit Natriumlösung in flüssigem Ammoniak.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$Na:Te$ ber.	$Na:Te$ gef.	Na_2Te_x x gef =
40	−54·5	187·2 mg *Te*	74·9 mg *Na*	19·43	Na_2Te_4?	0·500	0·552	3·6
		+200 mg *NaJ*	in 77·98 cm³	23·33	Na_2Te_3	0·667	0·663	3·02
		in 50 cm³	*Na* = 0·04	35·04	Na_2Te_2	1·000	0·996	2·01
				71·44	Na_2Te	2·000	2·030	0·99
42	−60·7	235·4 mg *Te*	94·6 mg *Na*	22·17	Na_2Te_3	0·667	0·624	3·2
		+200 mg *NaJ*	in 79·18 cm³	35·08	Na_2Te_2	1·000	0·987	2·03
		in 60 cm³	*Na* = 0·05	69·51	Na_2Te	2·00	1·95	1·02

suchung über die Natriumtelluride in Ammoniak stammt von C. A. Kraus und C. Y. Chiu[1]); sie fanden (aus der Gewichtsabnahme eines Tellurstückes in Natriumlösung), dass zuerst schwerlösliches Na_2Te, dann Na_2Te_2 und schliesslich wahrscheinlich Na_2Te_4 gebildet wird. C. A. Kraus und E. H. Zeitfuchs[2]) erbrachten weiterhin mit Hilfe von Tensionsmessungen den Beweis, dass die ammoniakalischen Polytelluridlösungen doppelt negativ geladene komplexe Anionen enthalten.

[1]) C. A. Kraus und C. Y. Chiu, J. Am. chem. Soc. **44**, 1999. 1922. [2]) C. A. Kraus und E. H. Zeitfuchs, J. Am. chem. Soc. **44**, 2722. 1922.

4. Natrium—Arsen.

In Versuch Nr. 39 wurde Natriumlösung mit einer Lösung von Arsentrisulfid[1]) titriert:

$$(6x+6)Na + x\,As_2S_3 = 2\,Na_3As_x + 3x\,Na_2S.$$

Die Bezugselektrode war mit Natriumlösung gefüllt.

Darstellung des Arsentrisulfids: Eine Lösung von sublimiertem Arsentrioxyd in ausgekochter Salzsäure wurde unter Luftabschluss mit Schwefelwasserstoff gefällt, der überschüssige Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure verdrängt, das Sulfid gründlich gewaschen und schliesslich im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

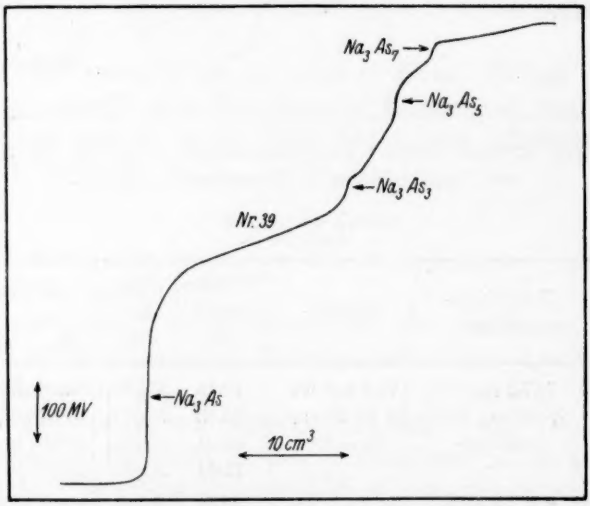


Fig. 9. System Natrium—Arsen: Potentiometrische Titration von Natrium mit Arsentrisulfidlösung in flüssigem Ammoniak.

Ein Versuch zur Titration elementaren Arsens mit Natriumlösung ergab keine brauchbaren Wendepunkte.

Fig. 9 gibt die Titrationskurve für Versuch Nr. 39. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, sind die gefundenen Verhältnisse As_2S_3:Na in guter Übereinstimmung mit den berechneten; die kleinen Abweichungen von $\pm 1\%$ wirken sich aber in den x-Werten stärker aus, so dass letztere bis 4% von ganzen Zahlen abweichen.

[1]) As_2S_3 löst sich leicht mit gelblicher Farbe in flüssigem Ammoniak.

Tabelle 6.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$As_2S_3 : Na$		Na_3As_x
						ber.	gef.	x gef.=
39	−50·0	61·9 mg Na in 70 cm³ $[Na] = 0{\cdot}04$	123·8 mg As_2S_3 in 80·44 cm³ $[As_2S_3] = 0{\cdot}007$	35·48	Na_3As	0·0833	0·0825	0·98
				54·37	Na_3As_3	0·125	0·126	3·10
				59·23	Na_3As_5	0·139	0·138	4·81
				62·49	Na_3As_7	0·146	0·145	6·70

Na_3As bildete sich als brauner Niederschlag. In der Nähe von Na_3As_3 sah die Lösung gelblich aus und nahm bei den höheren Polyarseniden eine dunkelrotbraune Färbung an; sie war durch das Na_2S dauernd getrübt. Ein Wendepunkt bei vollständiger Umsetzung zu elementarem Arsen ist in der Kurve 39 am Schluss nur schwach angedeutet.

C. Hugot[1]) hat schon Na_3As durch Einwirkung vom Natrium auf Arsen in Ammoniak und nachfolgendes Erhitzen dargestellt.

5. Natrium—Antimon.

Eine Suspension des in Ammoniak schwer löslichen roten Antimontrisulfids wurde mit Natriumlösung titriert:

$$x\,Sb_2S_3 + (6x+6)Na = 2\,Na_3Sb_x + 3x\,Na_2S.$$

Rotes Antimontrisulfid erwies sich reaktionsfähiger als schwarzes; es wurde aus reinem Brechweinstein in gleicher Weise dargestellt wie Arsentrisulfid. Die Vergleichselektrode wurde mit Polyantimonidlösung gefüllt. Titrationskurven sind in Fig. 10 wiedergegeben.

Zu Anfang war in beiden Versuchen die Einstellung der Potentiale unsicher und hierauf ist es wohl zurückzuführen, dass in Versuch Nr. 49 kein Wendepunkt für Na_3Sb_3 gefunden wurde (vgl. Kurve 49). Sb_3S_3 wird zunächst durch Natrium zu freiem Antimon reduziert; es scheint aber, dass die letzten Reste Sb_2S_3 nur sehr langsam reagieren, so dass schon etwas Polyantimonid mit roter Farbe in Lösung ging, ehe noch alles Sb_2S_3 verschwunden war. Die Vergleichselektrode wurde also geöffnet, ehe noch alles Sulfid reduziert war, und so erklärt sich das Auftreten eines ersten Wendepunktes, der auf die Beendigung

[1]) C. Hugot, C. r. **127**, 553. 1898. **129**, 604. 1899. Ann. Chim. (7) **21**, 64. 1900. Vgl. auch P. Lebeau, C. r. **130**, 502. 1900. Bl. Soc. chim. France (3) **23**, 250. 1900. F. Weibke, Volumchemischer Vergleich von Natriumsalzen und Natriumlegierungen. Diplomarbeit, Hannover 1928.

der Antimonbildung hinweist. Im Einklang damit ist das Verhältnis $Na:Sb_2S_3$ für diesen Sprung in beiden Versuchen etwa 5% zu hoch.

Die Polyantimonide bilden tiefrote Lösungen; Na_3Sb fällt als schwerlöslicher graubrauner Niederschlag.

Aus den Titrationskurven ergibt sich also die Existenz von Na_3Sb und Na_3Sb_3. Ein höheres Polyantimonid (Na_3Sb_7) wurde durch Extraktion erschmolzener Natrium—Antimonlegierungen mit flüssigem Ammoniak erhalten; es ist in Tabelle 1 mit aufgenommen.

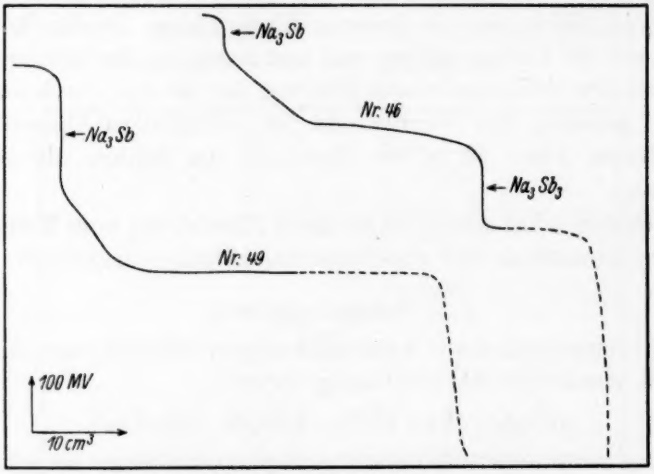


Fig. 10. System Natrium—Antimon: Potentiometrische Titration von Antimontrisulfid mit Natriumlösung in flüssigem Ammoniak.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$Na:Sb_2S_3$ ber.	$Na:Sb_2S_3$ gef.	Na_3Sb_x x gef. =
46	−57·5	109·2 mg Sb_2S_3 in 60 cm³	98·0 mg Na in 80·99 cm³ $[Na]=0{\cdot}05$	38·77	Sb	6·00	6·33	18
				49·11	Na_3Sb_3	8·00	8·12	2·83
				73·08	Na_3Sb	12·00	11·93	1·01
49	−53·5	48·53 mg Sb_2S_3 in 60 cm³	41·55 mg Na in 82·13 cm³ $[Na]=0{\cdot}02$	41·13	Sb	6·00	6·35	17
				75·73	Na_3Sb	12·00	11·69	1·05

Über die Umsetzung von Antimon mit Natrium in Ammoniak liegen Untersuchungen vor von A. Joannis[1]), der auf diese Weise das

[1]) A. Joannis, C. r. **113**, 797. 1891. **114**, 595. 1892.

einfache Antimonid Na_3Sb erhielt, sowie von E. B. PECK[1]), dessen Resultate zum Teil schon weiter oben angeführt wurden. PECK erhielt durch monatelanges Digerieren von kompaktem Antimon mit Natriumlösung in zugeschmolzenen Röhren Lösungen, in denen offenbar infolge langsamer Gleichgewichtseinstellung das Atomverhältnis Antimon : Natrium zwischen 1·198 und 2·333 schwankte; der Maximalwert entspricht dem von uns gefundenen Heptaantimonid Na_3Sb_7[2]). PECK nahm in den antimonreicheren Lösungen ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei Verbindungen an.

6. Natrium—Wismut.

Die Lösung des Natriums wurde mit Wismutjodidlösung titriert:

$$(3x+3)Na + x\,BiJ_3 = Na_3Bi_x + 3x\,NaJ.$$

In der Vergleichselektrode befand sich Natriumlösung.

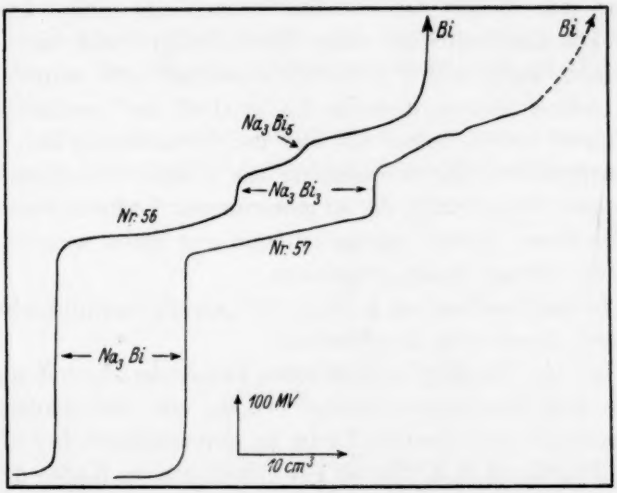


Fig. 11. System Natrium—Wismut: Potentiometrische Titration von Natrium mit Wismutjodidlösung in flüssigem Ammoniak.

Wismutjodid wurde aus berechneten Mengen der reinen Komponenten hergestellt und im Stickstoffstrom sublimiert.

Titrationskurven in Fig. 11, Versuchsdaten in Tabelle 8.

[1]) E. B. PECK, J. Am. chem. Soc. **40**, 335. 1918. [2]) Vgl. dazu auch C. A. KRAUS, J. Am. chem. Soc. **44**, 1227. 1922. C. A. KRAUS und H. F. KURTZ, J. Am. chem. Soc. **47**, 53. 1925.

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm^3	Verbindung	$BiJ_3 : Na$ ber.	gef.	korr.	Na_3Bi_x x gef. =
56	−60·0	22·44 mg Na in 60 cm^3 $[Na] = 0{\cdot}02$	207·8 mg BiJ_3 in 75·97 cm^3 $[BiJ_3] = 0{\cdot}005$	34·12	Na_3Bi	0·167	0·162	0·168	1·02
				50·58	Na_3Bi_3	0·250	0·240	0·249	2·96
				56·29	Na_3Bi_5	0·277	0·268	0·277	4·94
				67·68	Bi	0·333	0·322	—	—
57	−60·0	45·16 mg Na in 55 cm^3 $[Na] = 0{\cdot}04$	424·6 mg BiJ_3 in 78·08 cm^3 $[BiJ_3] = 0{\cdot}01$	34·99	Na_3Bi	0·167	0·164	0·168	1·02
				51·88	Na_3Bi_3	0·250	0·244	0·250	2·98
				69·27	Bi	0·333	0·325	—	—

Die unter „gef." angegebenen Verhältnisse $BiJ_3 : Na$ deuten auf die Bildung von Na_3Bi, Na_3Bi_3, Na_3Bi_5 und Bi in Versuch Nr. 56 bzw. von Na_3Bi, Na_3Bi_3 und Bi in Versuch Nr. 57; sie sind aber alle gegenüber den hierfür berechneten Werten um einige Prozente zu niedrig. Da nun einerseits diese Abweichungen sich zum Teil verhältnismässig stark in den x-Werten auswirken und andererseits kein Zweifel darüber besteht, dass das Endprodukt der Umsetzung metallisches Wismut ist, so haben wir hier die Verhältnisse $BiJ_3 : Na$ korrigiert, entsprechend der Abweichung des letzten Wendepunktes vom theoretischen Wert 0·333; die so gewonnenen Verhältniswerte sind in der Spalte unter „korr." angegeben und aus ihnen wurden dann die x-Werte der letzten Spalte abgeleitet.

Na_3Bi wurde schon von A. Joannis[1]) als schwarz und schwerlöslich in flüssigem Ammoniak beschrieben.

Die bei der Titration beobachteten Farbänderungen deuten darauf hin, dass dem Natriumtriwismutid Na_3Bi_3 eine tiefviolette, höheren Polywismutiden eine braune Farbe in ammoniakalischer Lösung zukommt. Na_3Bi_5 ist in Kurve 56 gut erkennbar, in Kurve 57 aber nur sehr schwach angedeutet; die Konzentration der Lösungen beeinflusst die Ausbildung der Wendepunkte oft beträchtlich, wie schon hervorgehoben wurde.

7. Natrium—Zinn.

Die Titration von Stannisulfid oder Stannojodid mit Natrium lieferte keine reproduzierbaren eindeutigen Ergebnisse. In der folgenden Mitteilung wird gezeigt, dass durch Extraktion geeigneter Natrium—Zinnlegierungen mit flüssigem Ammoniak sich die tiefrote

[1]) A. Joannis, C. r. **114**, 587. 1892.

Lösung eines Enneastannids Na_4Sn_9 gewinnen lässt. Na_4Sn_9 wurde deshalb auch in die Tabelle 1 aufgenommen.

Wir versuchten weiterhin, eine Lösung dieses Polystannids mit Natriumlösung zu titrieren, jedoch waren die Resultate unbefriedigend, und wir können deshalb über die Existenz niederer Polystannide vorläufig nichts aussagen.

Dass Natrium und Zinn in flüssigem Ammoniak eine lösliche Verbindung liefern, hat bereits C. A. KRAUS[1]) festgestellt; F. W. BERGSTROM[2]) beobachtete die Bildung einer entsprechenden Kaliumverbindung bei der Umsetzung von metallischem Zinn mit ammoniakalischer Kaliumamidlösung und schrieb ihr die Formel K_4Sn_8 zu.

8. Natrium—Blei.

Natriumlösung wurde mit Bleijodidlösung titriert:

$$(4+2x)Na + xPbJ_2 = Na_4Pb_x + 2xNaJ.$$

Die Vergleichselektrode wurde mit Natriumlösung gefüllt. Bleijodid wurde in der üblichen Weise hergestellt und im Vakuum getrocknet.

Fig. 12 zeigt den Verlauf des Potentials in den Versuchen Nr. 6 und 7 sowie die Änderung der Leitfähigkeit während des Versuchs Nr. 6.

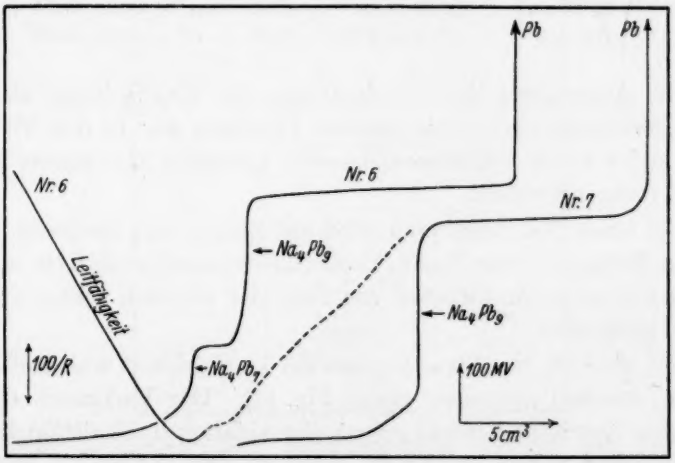


Fig. 12. System Natrium—Blei: Potentiometrische und konduktometrische Titration von Natrium mit Bleijodidlösung in flüssigem Ammoniak.

[1]) C. A. KRAUS, Trans. Am. electrochem. Soc. **45**, 175. 1924. [2]) F. W. BERGSTROM, J. physical Chem. **30**, 12. 1926.

Auch hier wurden wie im Falle Natrium—Wismut die aus den eingewogenen Substanzmengen berechneten Verhältnisse $PbJ_2:Na$ für die Abweichung des letzten Wendepunktes vom theoretischen Wert 0·500 korrigiert und hieraus erst die x-Werte berechnet. Der letzte Wendepunkt markiert die vollendete Fällung des metallischen Bleies; er war immer sehr gross (etwa 2 Volt) und scharf ausgeprägt.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$PbJ_2 : Na$ ber.	gef.	korr.	Na_4Pb_x x gef.=
6	—50·2	15·48 mg Na in 75 cm³ $[Na] = 0{\cdot}01$	170·1 mg PbJ_2 in 69·72 cm³ $[PbJ_2] = 0{\cdot}005$	49·85	Na_4Pb_7	0·389	0·392	0·389	7·02
				52·26	Na_4Pb_9	0·409	0·411	0·408	8·86
				64·06	Pb	0·500	0·504	—	—
7	—50·2	102·3 mg Na in 75 cm³ $[Na] = 0{\cdot}06$	1190·2 mg PbJ_2 in 64·77 cm³ $[PbJ_2] = 0{\cdot}04$	—	—	—	—	—	—
				45·90	Na_4Pb_9	0·409	0·411	0·410	9·11
				55·98	Pb	0·500	0·502	—	—
8	—50·2	271·0 mg Na in 100 cm³ $[Na] = 0{\cdot}12$	2992·6 mg PbJ_2 in 58·03 cm³ $[PbJ_2] = 0{\cdot}11$	—	—	—	—	—	—
				43·03	Na_4Pb_9	0·409	0·409	0·409	8·98
				52·63	Pb	0·500	0·500	—	—
9	—50·2	54·46 mg Na in 80 cm³ $[Na] = 0{\cdot}03$	622·3 mg PbJ_2 in 64·24 cm³ $[PbJ_2] = 0{\cdot}02$	43·97	Na_4Pb_7	0·389	0·390	0·386	6·89
				46·70	Na_4Pb_9	0·409	0·414	0·408	8·88
				57·26	Pb	0·500	0·508	—	—

Die Ausprägung des Wendepunktes für Na_4Pb_7 hängt stark von der Konzentration der reagierenden Lösungen ab: In den Versuchen Nr. 7 und 8 wurde mit konzentrierteren Lösungen kein solcher Wendepunkt mehr gefunden.

Die blaue Natriumlösung wird auf Zusatz von Bleijodid allmählich flaschengrün; über Na_4Pb_9 hinaus entsteht schliesslich ein undurchsichtig schwarzes Ammonosol von Blei, das ziemlich scharf am Endpunkt koaguliert.

Bei Versuch Nr. 6 wurde auch die Leitfähigkeit während der Titration dauernd gemessen (siehe Fig. 12). Der Verbrauch des gutleitenden Natriums bewirkt zuerst ein Abfallen der Leitfähigkeit, die ein Minimum genau bei Na_4Pb_7 erreicht; von Na_4Pb_9 ab waren die Messungen nicht mehr genau durchzuführen, vermutlich deshalb, weil metallisches Blei sich in steigendem Masse auf den Elektroden absetzte.

Im Mittel ergibt sich für die erste Natrium—Bleiverbindung die Zusammensetzung $Na_4Pb_{6\cdot96}$, für die zweite $Na_4Pb_{8\cdot96}$, so dass die

Existenz der Verbindungen Na_4Pb_7 und Na_4Pb_9 hinreichend gestützt erscheint.

Die ammoniakalischen Natrium—Bleilösungen sind schon vielfach untersucht worden: A. JOANNIS[1]) glaubte, je nach dem Mengenverhältnis der beiden Metalle, die Bildung von Na_2Pb oder $NaPb_2$ festgestellt zu haben. C. A. KRAUS[2]) fand, wie schon erwähnt, dass die Lösungen den Strom leiten, und nahm die Existenz von Natriumionen und Pb_2^--Ionen darin an. Auf Grund seiner schon oben diskutierten Elektrolysenversuche kam später F. H. SMITH[3]) zu dem Resultat, dass in den mit Blei gesättigten Natriumlösungen ein Gleichgewicht zwischen $NaPb_2$ und $NaPb_3$ vorliege. Schliesslich hat C. A. KRAUS[4]) die gebildete Verbindung entsprechend den Ergebnissen von SMITH als Na_4Pb_9 formuliert, unseres Wissens allerdings ohne Beweis für ihre Einheitlichkeit. Dieser Beweis wird durch das Auftreten des Wendepunktes in der Titrationskurve geliefert.

9. Kalium—Blei.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie bei Natrium—Blei ausgeführt; die Titrationskurve für Versuch Nr. 10 ist in Fig. 13 enthalten.

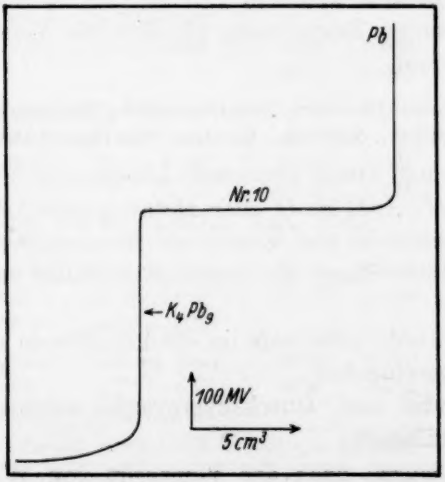


Fig. 13. System Kalium—Blei: Potentiometrische Titration von Kalium mit Bleijodidlösung in flüssigem Ammoniak.

[1]) A. JOANNIS, C. r. **113**, 797. 1891. **114**, 595. 1892. [2]) C. A. KRAUS, J. Am. chem. Soc. **29**, 1571. 1907. [3]) F. H. SMITH, J. Am. chem. Soc. **39**, 1299. 1917. [4]) C. A. KRAUS, Trans. Am. electrochem. Soc. **45**, 175. 1924. J. Am. chem. Soc. **44**, 1228. 1922.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Temp.	Reaktionsgefäss	Bürette	Wendepunkt cm³	Verbindung	$PbJ_2 : K$ ber.	$PbJ_2 : K$ gef.	$PbJ_2 : K$ korr.	K_4Pb_x x gef. =
10	−50·0	12·27 mg K in 75 cm³ $[K] = 0{\cdot}004$	91·1 mg PbJ_2 in 76·18 cm³ $[PbJ_2] = 0{\cdot}003$	49·57	K_4Pb_9	0·409	0·435	0·407	8·80
				60·84	Pb	0·500	0·534	—	—
11	−50·0	etwa 0·1 g K in 75 cm³ $[K]$ etwa 0·03	etwa 0·7 g PbJ_2 in 71·98 cm³ $[PbJ_2]$ etwa 0·02	49·96	K_4Pb_9	0·409	—	0·408	8·85
				61·26	Pb	0·500	—	—	—

Die Verhältnisse $PbJ_2 : K$ wurden wie im Falle Natrium—Blei auf den Endsprung korrigiert. Obwohl in Versuch Nr. 10 die Lösungen sehr verdünnt waren, zeigte sich doch keine Andeutung für eine dem Na_4Pb_7 analoge Verbindung K_4Pb_7.

Bei Versuch Nr. 11 sind infolge eines Versehens die eingewogenen Mengen des Kaliums und Bleijodids nicht mehr genau bekannt; das auf den Endsprung bezogene „korrigierte" Verhältnis $PbJ_2 : K$ für den ersten Wendepunkt lässt sich aber allein aus dem Verhältnis der Wendepunktsvolumina ableiten.

In der äusseren Erscheinung gleichen die Versuche vollständig jenen mit Natrium.

10. Natrium—Thallium, Natrium—Zink, Natrium—Cadmium, Natrium—Quecksilber, Natrium—Kupfer, Natrium—Silber, Natrium—Gold.

Natriumlösung wurde mit einer Lösung des Metalljodids (TlJ, ZnJ_2, CdJ_2, CuJ, AgJ, AuJ) oder Metallcyanids [$Hg(CN)_2$] titriert; die Vergleichselektrode war immer mit Natriumlösung gefüllt.

Über die Darstellung der verwendeten Salze sei kurz folgendes bemerkt:

Zinkjodid wurde mehrmals im Stickstoffstrom destilliert und in Glaskugeln eingeschmolzen.

Cadmiumjodid und Quecksilbercyanid wurden mehrmals aus Wasser umkristallisiert.

Aurojodid wurde nach der Vorschrift von W. Biltz[1]) gefällt, unter Luftausschluss gewaschen und im Vakuum mit tiefgekühlter Vorlage von Wasser und anhaftendem Jod befreit. Aurojodid muss sorgfältig vor Quecksilberdämpfen geschützt werden (Quecksilberfalle mit Kalium—Natriumlegierung); schon geringe Quecksilbermengen be-

[1]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **148**, 196. 1925.

wirken starke oberflächliche Schwärzung. Analyse: 133·4 mg *AuJ* ergaben 81·7 mg *Au*; *Au* gef. 61·2%, ber. 60·9%.

Wie schon früher hervorgehoben, entstehen in diesen Fällen unlösliche Legierungen, die Umsetzungen finden an festen Phasen statt und es können deshalb nur Resultate erwartet werden, die weniger genau sind wie im Falle der löslichen polyanionigen Salze. Dass die Reaktionen bei den Legierungen viel weniger glatt und quantitativ verlaufen, zeigte sich schon in der ausserordentlich langsamen Einstellung konstanter Potentiale; die Versuche waren deshalb sehr zeitraubend. In einigen Versuchen fiel die Entfärbung der *Na*-Lösung nicht mit einem Potentialsprung zusammen. In der Tabelle 11 ist dann das Volumen der zugefügten Masslösung sowohl bei der Entfärbung wie auch bei den Wendepunkten angegeben.

Tabelle 11.

Vers. Nr.	Temperatur	Reaktionsgefäss	Bürette	cm³	Salz : *Na* gef.	NaM_x $x=$	Bemerkungen
			$(x+1)\,Na + x\,TlJ = NaTl_x + x\,NaJ.$				
21	— 65·0	27·12 mg *Na* in 65 cm³	428·9 mg *TlJ* in 77·56 cm³	37·08	0·525	1·11	Entfärbung u. Wendep.
		$[Na] = 0{\cdot}02$	$[TlJ] = 0{\cdot}026$	49·28	0·698	2·23	Wendepunkt
				68·52	0·970	32	Wendepunkt
22	— 50·0	39·50 mg *Na* in 80 cm³	650·8 mg *TlJ* in 75·67 cm³	34·59	0·523	1·11	Entfärbung u. Wendep.
		$[Na] = 0{\cdot}02$	$[TlJ] = 0{\cdot}042$	44·40	0·671	2·04	Wendepunkt
				64·73	0·978	47	Wendepunkt
			$(2x+1)\,Na + x\,ZnJ_2 = NaZn_x + 2x\,NaJ.$				
52	— 59·5	74·43 mg *Na* in 60 cm³	568·9 mg ZnJ_2 in 76·76 cm³	66·85	0·480	11·8	Entfärbung
		$[Na] = 0{\cdot}05$	$[ZnJ_2] = 0{\cdot}023$	68·10	0·489	22	Wendepunkt
55	— 55·5	35·42 mg *Na* in 55 cm³	270·2 mg ZnJ_2 in 75·75 cm³	66·33	0·481	12·8	Entfärbung
		$[Na] = 0{\cdot}03$	$[ZnJ_2] = 0{\cdot}011$	68.15	0·494	44	Wendepunkt
			$(2x+1)\,Na + x\,CdJ_2 = NaCd_x + 2x\,NaJ.$				
29	— 55·8	25·45 mg *Na* in 80 cm³	238·4 mg CdJ_2 in 84·17 cm³	65·30	0·456	5·23	Entfärbung
		$[Na] = 0{\cdot}01$	$[CdJ_2] = 0{\cdot}008$	66·62	0·466	6·77	Wendepunkt
				69·36	0·485	16	Wendepunkt
				70·59	0·493	35	Wendepunkt
30	— 62·3	45·17 mg *Na* in 80 cm³	400·0 mg CdJ_2 in 72·05 cm³	60·01	0·463	6·29	Entfärbung u. Wendep.
		$[Na] = 0{\cdot}02$	$[CdJ_2] = 0{\cdot}015$	64·81	0·500	(*Cd*)	Wendepunkt

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Vers. Nr.	Temperatur	Reaktionsgefäss	Bürette	cm³	Salz : *Na* gef.	NaM_x $x=$	Bemerkungen
			$(2x+1)\ Na + x\,Hg(CN)_2 = NaHg_x + 2x\ NaCN.$				
27	— 64·0	58·62 mg *Na* in 65 cm³ $[Na] = 0{\cdot}04$	346·3 mg $Hg(CN)_2$ in 77·93 cm³ $[Hg(CN)_2] = 0{\cdot}018$	57·50 67·22	0·397 0·464	1·93 6·5	Wendepunkt Wendepunkt
28	— 58·0	199·8 mg *Na* in 60 cm³ $[Na] = 0{\cdot}14$	1323·2 mg $Hg(CN)_2$ in 80·07 cm³ $[Hg(CN)_2] = 0{\cdot}06$	52·84 63·47	0·398 0·478	1·96 11	Wendepunkt Wendepunkt
			$(x+1)\ Na + x\ CuJ = NaCu_x + x\ NaJ.$				
19	— 50·0	413·1 mg *Na* in 70 cm³ $[Na] = 0{\cdot}26$	3997 mg *CuJ* in 75·48 cm³ $[CuJ] = 0{\cdot}28$	~ 59·24	~ 0·917	~11	Entfärbung
			$(x+1)\ Na + x\ AgJ = NaAg_x + x\ NaJ.$				
15	— 50·0	124·2 mg *Na* in 75 cm³ $[Na] = 0{\cdot}07$	1389·6 mg *AgJ* in 73·81 cm³ $[AgJ] = 0{\cdot}08$	~ 63·07	~ 0·937	~14·9	Entfärbung
			$(x+1)\ Na + x\ AuJ = NaAu_x + x\ NaJ.$				
41	— 60·0	13·18 mg *Na* in 60 cm³ $[Na] = 0{\cdot}01$	202·4 mg *AuJ* in 66·16 cm³ $[AuJ] = 0{\cdot}009$	28·68 ~ 31·60	0·471 ~ 0·519	0·89 ~ 1·08	Entfärbung Wendepunkt
43	— 60·5	18·93 mg *Na* in 50 cm³ $[Na] = 0{\cdot}02$	292·7 mg *AuJ* in 68·52 cm³ $[AuJ] = 0{\cdot}013$	31·45 ~ 32·27	0·504 ~ 0·517	1·02 ~ 1·07	Entfärbung Wendepunkt

Natrium—Thallium.

Bei Zugabe des Thallojodids zur Natriumlösung bildete sich ein flockiger schwarzer Niederschlag; die Entfärbung der überstehenden Lösung fiel mit dem ersten Wendepunkt zusammen. Aus den gefundenen x-Werten scheint hervorzugehen, dass nacheinander zwei Mischphasen von der annähernden Zusammensetzung $NaTl$ und $NaTl_2$ gebildet werden.

C. A. Kraus und H. F. Kurtz[1]) versetzten ammoniakalische Natriumlösung mit gewogenen Mengen festen Thallojodids bis zur Entfärbung der Lösung und leiteten aus ihren Ergebnissen die Existenz

[1]) C. A. Kraus und H. F. Kurtz, J. Am. chem. Soc. **47**, 43. 1925.

einer Verbindung Na_3Tl_2 ab. Für die formelmässige Darstellung der Resultate gelten natürlich hier die obenerwähnten Einschränkungen um so mehr, als KRAUS und KURTZ das Thalliumsalz in festem Zustand zur Reaktion brachten, während in unserem Falle eine verdünnte Lösung zur Verwendung kam.

Natrium—Zink.

Zinkjodid erzeugt in der Natriumlösung einen grauschwarzen Niederschlag; es tritt nur ein Wendepunkt auf, der offenbar die beendete Fällung von metallischem Zink anzeigt, denn das zugehörige Verhältnis $ZnJ_2:Na$ (0·489 und 0·494) kommt dem hierfür berechneten Wert 0·500 ziemlich nahe. Die Natriumlösung wird aber schon etwas vor diesem Wendepunkt entfärbt und dies deutet vielleicht darauf, dass zuerst eine Natrium—Zinkphase ausfällt, die ungefähr 12 Atome Zink auf 1 Atom Natrium enthalten würde (vgl. die in Tabelle 11 für den Punkt der Entfärbung berechneten x-Werte). Eine genauere Angabe lässt sich aus den Titrationsversuchen nicht ableiten. Das natriumhaltige feinverteilte Zink ist pyrophor und verbrennt an der Luft unter Funkensprühen.

Für ein von C. A. KRAUS und H. F. KURTZ[1]) durch Umsetzung von festem Zinkjodid oder Zinkcyanid mit Natriumlösung dargestelltes, von W. M. BURGESS und A. ROSE[2]) neuerdings untersuchtes $NaZn_4$ haben wir keinerlei Anzeichen gefunden.

Natrium—Cadmium.

Bei der Titration entsteht ein feinverteilter schwarzer Niederschlag. Die Kurven lassen drei bzw. zwei Wendepunkte erkennen, von denen der erste nur bei Versuch Nr. 30 mit der Entfärbung der Natriumlösung zusammenfiel. Die Ergebnisse scheinen auf eine Phase zwischen $NaCd_5$ und $NaCd_7$ zu deuten.

Natrium—Quecksilber.

Es treten zwei Wendepunkte auf, von denen der erste mit der endgültigen Entfärbung der Natriumlösung zusammenfällt und ziemlich genau einer Zusammensetzung $NaHg_2$ entspricht. Zweifellos wird zuerst eine natriumreichere Phase gefällt, denn die Lösung entfärbt

[1]) C. A. KRAUS und H. F. KURTZ, J. Am. chem. Soc. **47**, 43. 1925. [2]) W. M. BURGESS und A. ROSE, J. Am. chem. Soc. **51**, 2127. 1929.

sich schon vor $NaHg_2$ bei jedem Zusatz von Quecksilbercyanidlösung, wird dann aber wieder blau durch Aufnahme von Natrium aus dem Bodenkörper. Der zweite Wendepunkt deutet vermutlich auf die Bildung freien Quecksilbers; er erscheint aber zu früh, wahrscheinlich deshalb, weil das (feste) Metall noch etwas Natrium einschliesst.

A. Joannis[1]) glaubte, die Bildung von $NaHg_8$ aus ammoniakalischer Natriumlösung und metallischem Quecksilber festgestellt zu haben. Kraus und Kurtz trugen festes $Hg(CN)_2$, HgJ_2 oder Hg_2J_2 in die Natriumlösung ein; ihre Befunde werden durch die vorliegenden bestätigt.

Natrium—Kupfer, Natrium—Silber.

In Tabelle 11 ist nur je ein Versuch angeführt. Die Jodide erzeugen in der Natriumlösung schwarze Niederschläge. Am Ende der Titrationskurve ist ein steiler Potentialanstieg zu bemerken, der keinen exakten Wendepunkt darstellt und dessen Verlauf nicht genau zu reproduzieren war; die Entfärbung der Lösung trat kurz vor diesem Anstieg ein. Es wird metallisches Kupfer oder Silber, vielleicht mit einem geringen Gehalt an Natrium, gefällt.

Kraus und Kurtz sind bei der Umsetzung von festem Silbercyanid oder Silberjodid mit Natriumlösung zum gleichen Ergebnis gelangt und W. M. Burgess und E. H. Smoker[2]) haben dies neuerdings durch analytische Untersuchung des gebildeten Niederschlags bestätigt.

Natrium—Gold.

Bei Zusatz von Aurojodid zur Natriumlösung in flüssigem Ammoniak bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der ähnlich wie im Fall Natrium—Quecksilber im Laufe der Titration wieder Natrium an die Lösung abgab, bis schliesslich etwa bei einer Zusammensetzung $NaAu$ dauernde Entfärbung der Lösung eintrat. Die Kurven verlaufen etwas unregelmässig; in beiden ist ein Wendepunkt zu erkennen, der kurz nach der Entfärbung liegt und ebenfalls noch annähernd einer Zusammensetzung $NaAu$ des Niederschlags entspricht. Ein scharfer Wendepunkt bei vollendeter Bildung freien Goldes ist nicht zu bemerken, sondern nur ein längerer steiler Anstieg des Potentials gegen Schluss der Titration.

---

[1]) A. Joannis, C. r. **113**, 795. 1891. [2]) W. M. Burgess und E. H. Smoker, J. Am. chem. Soc. **52**, 3573. 1930.

Zusammenfassung.

Im Anschluss an Versuche von C. A. KRAUS, F. W. BERGSTROM u. a. wird metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak mit Elementen zur Reaktion gebracht, die in den grossen Perioden des Systems eine bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen. Man erhält eine Übergangsreihe von den Natriumhalogeniden zu intermetallischen Phasen des Natriums beispielsweise mit Quecksilber oder Gold.

Zur Feststellung der Zusammensetzung von Verbindungen wird die Natriumlösung etwa im Falle Natrium—Blei nicht mit metallischem Blei, sondern mit einer absolut ammoniakalischen Bleijodidlösung umgesetzt; die Reaktion vollzieht sich dann ziemlich rasch und man kann sie nach Art einer Titration durchführen. Verbindungen werden durch Leitfähigkeits- oder Potentialmessungen während der Titration nachgewiesen.

In dieser Weise hergestellte Verbindungen des Natriums mit Elementen eine bis vier Stellen vor den Edelgasen sind meist in Ammoniak leicht löslich mit ausserordentlich intensiven Farben. Sie haben häufig ganz andere Zusammensetzung, als die entsprechenden Verbindungen aus der Schmelze und zeigen alle den Bautypus der Polyhalogenide und Polysulfide. In Analogie zu letzteren sollte also z. B. die nachgewiesene Verbindung Na_4Pb_9 in Ammoniak die Konstitution eines salzartigen Natriumenneaplumbids $Na_4[Pb(Pb)_8]$ haben. Eine mit Blei gesättigte Natriumlösung leitet in der Tat nach C. A. KRAUS den Strom. Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen eine Prüfung des FARADAYschen Gesetzes an den Lösungen praktisch durchführbar ist. Aus Versuchen von F. H. SMITH folgt, dass bei der Elektrolyse von Natrium—Bleilösungen quantitativ jene Bleimenge an der Anode abgeschieden wird, die sich aus der hier festgestellten Zusammensetzung Na_4Pb_9 errechnet. Das FARADAYsche Gesetz ist also gültig und damit ist die Salznatur der Verbindungen in ammoniakalischer Lösung erwiesen. Es wird die Bezeichnung „polyanionige Salze" für solche Verbindungen vorgeschlagen.

Durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumjodid in flüssigem Ammoniak zwischen Bleielektroden lässt sich die Zwitternatur des Bleies erweisen, d. h. die Fähigkeit, sowohl kathodisch wie anodisch in Lösung zu gehen.

Die stufenweise Bildung polyanioniger Salze bei den Titrationsversuchen wird am Beispiel der Umsetzung von Bleijodid- mit Natriumlösung besprochen.

Die genannten Feststellungen beziehen sich alle nur auf die ammoniakalischen Lösungen der polyanionigen Salze; sie sind darin in Form von Amminen anzunehmen, entsprechend der Formulierung $[Na(NH_3)_n]^+_4[Pb_9]^{4-}$. Die „Grundkörper" Na_2S, Na_2Se, Na_2Te, Na_3As und Na_3Bi der polyanionigen Salze sind schwer löslich in Ammoniak im Einklang mit dem sonst beobachteten Zusammenhang von Ionengrössen und Löslichkeit.

In scharfem Gegensatz zu den Elementen eine bis vier Stellen vor den Edelgasen bilden Metalle fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen mit Natrium in Ammoniak keine salzartig gebauten löslichen Verbindungen, sondern unlösliche ammoniakfreie Legierungsphasen mit Atomgittern. Es wird die Frage erörtert, welche Bedeutung in solchen Fällen den Wendepunkten der Titrationspotentialkurven zukommt.

Salzartige Komplexverbindungen vom Typus der Polysulfide bilden mit Natrium in Ammoniak jene Elemente der grossen Perioden des Systems, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen; Elemente, die fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen ihren Platz haben, bilden unter gleichen Umständen unlösliche Metallphasen mit Atomgittern.

Die Fähigkeit zur Bildung polyanioniger Salze fällt zusammen mit der Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Hydride. Beim Übergang vom Blei zum Thallium verschwindet z. B. die Löslichkeit der Natriumverbindungen in Ammoniak sprungartig.

Es wird eine Apparatur zur quantitativen Verfolgung von Umsetzungen in flüssigem Ammoniak angegeben; die damit gewonnenen Ergebnisse an den Systemen *Na—S*, *Na—Se*, *Na—Te*, *Na—As*, *Na—Sb*, *Na—Bi*, *Na—Sn*, *Na—Pb*, *Na—Tl*, *Na—Zn*, *Na—Cd*, *Na—Hg*, *Na—Cu*, *Na—Ag* und *Na—Au* werden beschrieben.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft zu grösstem Dank verpflichtet. Der Elektro-Nitrum AG., Rhina, danken wir für die Überlassung von flüssiger Luft.

Polyplumbide, Polystannide und ihr Übergang in Metallphasen.

(2. Mitteilung über Metalle und Legierungen.)

Von

E. Zintl und A. Harder.

(Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 31.)

1. Gewinnung von Polyplumbiden und Polystanniden durch Extraktion von Legierungen mit flüssigem Ammoniak. 2. Die Lösungen von Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9 und Natriumenneastannid Na_4Sn_9 in flüssigem Ammoniak als Ammonosole. 3. Ammine des Natriumenneaplumbids und Natriumenneastannids. 4. Polyanionige Salze und Legierungsphasen. 5. Die α-Phase des Systems Blei—Natrium. 6. Die β-Phase des Systems Blei—Natrium: a) Form und Grösse des Elementarkörpers; β) Zahl der Atome pro Elementarkörper; c) Strukturdiskussion; d) die β-Phase als Mischkristall einer nichtexistierenden Verbindung. 7. Die Konstitutionsänderung beim Übergang des Polyplumbids in die Metallphase. 8. Beschreibung der Versuche.

In der 1. Mitteilung wurde auf die Existenz salzartiger Verbindungen vom Typus der Polysulfide hingewiesen, die das Natrium in flüssigem Ammoniak mit allen Elementen der grossen Perioden des Systems bildet, welche ein bis vier Stellen vor den Edelgasen ihren Platz haben. Die Untersuchung solcher „polyanioniger Salze", wie etwa des Natriumenneaplumbids Na_4Pb_9, beschränkte sich bisher im wesentlichen auf die Feststellung ihrer Zusammensetzung, ihrer Farbe und auf den Nachweis ihrer Salznatur mit Hilfe des FARADAYschen Gesetzes. Alle diesbezüglichen Resultate wurden an Lösungen der genannten Verbindungen in flüssigem Ammoniak gewonnen.

Im Anschluss hieran muss die Frage des Zusammenhangs der polyanionigen Salze mit den aus dem Schmelzfluss kristallisierenden Phasen der entsprechenden Systeme untersucht werden. Es wurde schon hervorgehoben, dass die Ergebnisse der metallographischen Untersuchung und der Potentialmessung in Ammoniak hier um so mehr voneinander abweichen, je stärker die metallische Natur des mit Natrium vereinigten Elements hervortritt. Polysulfide des Natriums von der Zusammensetzung Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 und Na_2S_5 existieren sowohl im festen Zustand wie auch in ammoniakalischer

Lösung. Dagegen sind beispielsweise im System Natrium—Blei die metallischen Phasen Na_4Pb, Na_5Pb_2, Na_2Pb, $NaPb$ und Na_2Pb_5, in flüssigem Ammoniak aber nur die Salze Natriumheptaplumbid Na_4Pb_7 und Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9 gefunden worden; ähnlich liegen die Verhältnisse zum Teil bei $Na—Sn$, $Na—Bi$ und $Na—Sb$.

Wir haben die Bearbeitung dieser Fragen vorerst besonders auf ein Beispiel beschränkt, nämlich Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9; daneben wurde auch noch das Natriumenneastannid Na_4Sn_9 in den Kreis der Betrachtung gezogen. In einer späteren Mitteilung sollen die Ergebnisse an den Systemen $Na—Sb$ und $Na—Bi$ geschildert werden.

Zuerst musste eine Methode zur Darstellung reiner Polyplumbid- und Polystannidlösungen gefunden werden; bei dieser Gelegenheit wurden die Lösungen auch einer ultramikroskopischen Prüfung unterzogen.

1. Gewinnung von Polyplumbiden und Polystanniden durch Extraktion von Legierungen mit flüssigem Ammoniak.

Die in der 1. Mitteilung geschilderte Bildungsweise polyanioniger Salze liefert keine reinen Lösungen, da z. B. beim Umsatz von Bleijodid mit Natrium nicht nur Polyplumbid, sondern auch Natriumjodid entsteht. Beide Reaktionsprodukte sind in Ammoniak leicht löslich und deshalb schien eine Trennung etwa durch fraktionierte Kristallisation umständlich und wenig aussichtsvoll. Der Gewinnung von Enneaplumbid durch Auflösen von metallischem Blei in ammoniakalischer Natriumlösung standen andere Bedenken im Wege: Bei längerer Berührung mit dem festen Metall scheint die Reaktion des noch unverbrauchten Natriums mit dem Lösungsmittel, die unter Bildung von Natriumamid und Wasserstoff verläuft, in merklichem Umfang sich abzuspielen und man erhält durch Amid verunreinigte Lösungen. F. H. Smyth[1]) hat schon beobachtet, dass 1 Grammatom Natrium etwa 2·20 Grammatome Blei auflösen kann; die Bildung von Na_4Pb_9 würde aber 2·25 Grammatome verlangen und das Defizit ist zweifellos der genannten Nebenreaktion zuzuschreiben.

Um also reine Polyplumbid- oder Polystannidlösungen zu erhalten, durfte nicht freies Natrium mit Blei oder Zinn in Ammoniak zur Reaktion gebracht werden. Wir haben deshalb die Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf Natrium-Blei- und Natrium-Zinnlegierungen untersucht und gefunden, dass sich auf diese

[1]) F. H. Smyth, J. Am. chem. Soc. **39**, 1299. 1917.

Weise die Lösungen von Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 bequem in reinem Zustand darstellen lassen.

Legierungen, die mehr Natrium enthalten als den Formeln Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 entspricht, lösen sich in flüssigem Ammoniak ziemlich leicht und vollständig mit der charakteristischen schwarzgrünen bzw. dunkelroten Farbe auf. Übersteigt umgekehrt der Gehalt an schwerem Metall jene Grenzen, so verlangsamt sich die Einwirkung des Lösungsmittels und der Überschuss an Blei oder Zinn bleibt schliesslich in Form eines zierlichen Maschenwerkes zusammenhängender Metallfasern zurück. In der Fig. 1 sind Aufnahmen[1]) solcher Gebilde in 50- und 160facher Vergrösserung wiedergegeben; sie wurden als Extraktionsrückstände von Natrium-Bleilegierungen der Zusammensetzung Na_4Pb_{10} erhalten. Man könnte glauben, dass dieses Netzwerk

Fig. 1. Rückstand einer Legierung Na_2Pb_5 nach Extraktion mit flüssigem Ammoniak. Vergr. 50- und 160fach.

bereits in der zur Extraktion verwendeten Legierung vorgebildet war und nur durch das Herauslösen von Kristalliten blossgelegt wurde; G. Tammann[2]) hat ja in ähnlicher Weise die Substanz zwischen den Kristalliten metallischer Phasen isoliert und untersucht. Die röntgenographische Untersuchung ergab jedoch ebenso wie eine mikroskopische Prüfung[3]), dass die Legierung Na_4Pb_{10} homogen ist; die Form des Extraktionsrückstands könnte danach nur durch eine Art Sammelkristallisation zustande kommen, die durch den kinetischen Austausch

[1]) Die Anfertigung verdanken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. Kohlschütter.

[2]) Vgl. G. Tammann, Z. anorg. Ch. **121**, 275. 1922. G. Tammann, A. Heinzel und F. Lass, Z. anorg. Ch. **176**, 143. 1928. G. Tammann und E. Heinzel, Z. anorg. Ch. **176**, 147. 1928. G. Tammann und W. Salge, Z. anorg. Ch. **176**, 152. 1928. G. Tammann und K. L. Dreyer, Z. anorg. Ch. **191**, 65. 1930.

[3]) Herrn Prof. Dr. H. Schneiderhöhn danken wir für die Hilfe bei der mikroskopischen Untersuchung.

von Bleiatomen zwischen festem Blei und der Polyplumbidlösung ermöglicht wird.

Legierungen mit einem höheren Gehalt an Blei oder Zinn als den Formeln Na_4Pb_{11} und Na_4Sn_{10} entspricht, werden von flüssigem Ammoniak nur mehr sehr langsam angegriffen.

Durch Extraktion von Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen Na_4Pb_9 und Na_4Pb_{11} bzw. zwischen Na_4Sn_9 und Na_4Sn_{10} liegt, erhält man reine Lösungen des höchsten Polyplumbids Na_4Pb_9 oder Polystannids Na_4Sn_9. Die experimentelle Durchführung der Extraktionen nebst Analysendaten ist unten im Versuchsteil wiedergegeben.

2. Die Lösungen von Natriumenneaplumbid Na_4Pb_9 und Natriumenneastannid Na_4Sn_9 in flüssigem Ammoniak als Ammonosole.

Schon das Aussehen der ammoniakalischen Lösungen vieler polyanioniger Salze lässt vermuten, dass man es mit kolloiden Lösungen, Ammonosolen[1]), zu tun hat. Polyplumbidlösungen sind z. B. auch in stärkerer Verdünnung nie ganz klar durchsichtig und zeigen den TYNDALL-Effekt. Höhere Polyselenide geben dichroitische Lösungen, die in der Aufsicht rot, in der Durchsicht grün sind.

Weiter unten ist eine Vorrichtung zur ultramikroskopischen Untersuchung solcher Lösungen in flüssigem Ammoniak beschrieben. Der Versuch bestätigte die Erwartung: Lösungen von Natriumenneaplumbid und Natriumenneastannid in Ammoniak enthalten äusserst zahlreiche Submikronen mit lebhafter BROWNscher Bewegung.

Über den Aufbau dieser Kolloidteilchen ist folgendes zu sagen: Da die Salznatur der Verbindungen feststeht und ihre Lösungen den Strom leiten, so hat man es z. B. in der Lösung von Na_4Pb_9 mit Natriumionen und Polyplumbidionen Pb_9^{4-} zu tun. Ob etwa die Dissoziation vollständig ist, kann vorläufig nicht entschieden werden; sie sei aber als vollständig angenommen. Es besteht dann wohl kein Zweifel, dass die Kolloidteilchen durch Aggregation der Polyanionen Pb_9^{4-} oder Sn_9^{4-} zustande kommen. Die Submikronen müssten also negativ geladen sein, und tatsächlich zeigt der elektrophoretische Versuch, dass die Submikronen im elektrischen Feld zur Anode wandern.

Man kann diese Ammonosole etwa mit den wässerigen Seifenlösungen vergleichen: Bei den Seifen wird nach den Anschauungen

[1]) Vgl. hierzu WO. OSTWALD, Kollch. Beih. **2**, 437. 1911.

von A. REYCHLER[1]) dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest zwar durch die hydrophile Endgruppe $-COO^-$ die Zerteilung in Wasser aufgezwungen, jedoch äussert sich die hydrophobe Natur der Alkyle in der Vereinigung der Teilchen zu Ultramikronen. Metallisches Blei löst sich nicht in Ammoniak. In Form des Komplexes $[Pb^{4-}(Pb)_8]$ werden Bleiatome durch das Ion Pb^{4-} zur Zerteilung in Ammoniak gezwungen, jedoch führt ihre lyophobe Natur eine Zusammenlagerung der Komplexionen herbei.

Andererseits lässt sich die Auflösung von metallischem Blei durch ammoniakalische Natriumlösung als Peptisation betrachten und den von R. ZSIGMONDY[2]) besonders am Beispiel der Zinnsäure gegebenen Erklärungen unterordnen. So wie die Lauge an der Oberfläche der Zinnsäureteilchen Stannationen erzeugt, die von der Zinnsäure stark adsorbiert werden oder, „wenn man diese Anschauungsweise vorzieht, im Sinne der WERNERschen Theorie mit SnO_2 und H_2O hochmolekulare Komplexe"[3]) bilden, so erzeugt das Natrium am Blei die Ionen Pb^{4-}. Ein Unterschied zwischen beiden Fällen besteht darin, dass beim Polyplumbid immer einfache stöchiometrische Verhältnisse zwischen aufladenden Ionen und den ungeladenen Atomen des Kolloidteilchens bei der Peptisation herrschen, während etwa das Verhältnis Zinnsäure : Alkali in weiten Grenzen variiert werden kann. Beim Polyplumbid ist wohl als sicher anzunehmen, dass die aufladenden Ionen Pb^{4-} mit den Bleiatomen WERNERsche Komplexe bilden und damit dürfte in unserem speziellen Falle eine Auffassung zutreffen, die V. KOHLSCHÜTTER[4]) auch für die Micellen eines Silbersols als plausibel betrachtete: Das Silberoxyd soll danach nicht von den Silberteilchen adsorbiert, sondern im Sinne der WERNERschen Anschauungen komplex gebunden sein.

Schliesslich muss noch die irreversible Fällung von metallischem Blei aus Polyplumbidlösung durch Bleiion[5]) vom kolloidchemischen Standpunkt aus kurz betrachtet werden:

$$Pb_9^{4-} + 2Pb^{++} = 11Pb.$$

Zusatz von Bleijodid zur Polyplumbidlösung bewirkt dem Augenschein nach zuerst eine Teilchenvergrösserung und beim Äquivalenzpunkt koaguliert das Sol augenblicklich. Ein durch Bleisalz teilweise

[1]) A. REYCHLER, Koll. Z. **12**, 277. 1913. **13**, 252. 1913. Vgl. auch R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, S. 313. Leipzig 1922. [2]) R. ZSIGMONDY, Z. anorg. Ch. 89, 210. 1914. [3]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 863. Leipzig 1922. [4]) V. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. **14**, 49. 1908. [5]) Vgl. die 1. Mitteilung.

entladenes Polyplumbidsol ist nicht mehr vollständig reversibel, aus dem Trockenrückstand wird durch Ammoniak nur die dem noch vorhandenen Polyplumbid entsprechende Menge Blei gelöst und metallisches Blei bleibt zurück. Das lyophile Polyplumbidsol geht also bei dieser Reaktion kontinuierlich in ein lyophobes Metallsol über in dem Masse, als der Ballast von Bleiatomen an den Plumbidionen grösser wird.

Statt durch Bleiionen kann das Polyplumbidsol auch durch andere Schwermetallionen entladen werden; eine Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte steht noch aus.

Wir haben endlich auch noch reine Natriumlösungen in Ammoniak ultramikroskopisch untersucht; nur sehr verdünnte Lösungen sind genügend lichtdurchlässig und erwiesen sich als optisch leer. Tensionsmessungen von C. A. Kraus[1]) haben schon ergeben, dass solch verdünnte Lösungen das Metall in annähernd atomarer Verteilung enthalten.

3. Ammine des Natriumenneaplumbids und Natriumenneastannids.

Beim Eindampfen der absolut ammoniakalischen Lösungen von Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 bei tiefer Temperatur erhält man zunächst grünschwarze bzw. rötlichschwarze Rückstände, die noch Ammoniak in chemischer Bindung enthalten, die also Ammine der genannten Salze darstellen.

Zwei Beobachtungen erscheinen hier von Interesse: Die festen Ammine haben kein metallisches Aussehen, sind also wahrscheinlich noch salzartig gebaut. Die exakte Bestätigung liesse sich durch Feststellung der Grössenordnung und Art ihrer Leitfähigkeit erbringen; diesbezügliche Versuche haben aber noch zu keinem endgültigen Ergebnis geführt, weil die Ammine äusserst luftempfindlich und unter Atmosphärendruck nur bei tieferer Temperatur beständig sind. Ferner ist hervorzuheben, dass die Ammine von Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 keine Anzeichen einer Kristallisation erkennen lassen, sondern als lackartige Rückstände beim Eindampfen der Lösungen erhalten werden und dem Augenschein nach amorph sind. Es steht dies offenbar in Zusammenhang mit der kolloiden Natur ihrer Lösungen. Die festen Ammine lösen sich in flüssigem Ammoniak äusserst leicht wieder auf, sie stellen danach lyophile Kolloide dar. Röntgenographisch liesse sich exakt entscheiden, ob die festen Ammine amorph

[1]) C. A. Kraus, J. Am. chem. Soc. **30**, 1197. 1908.

oder kristallisiert sind, jedoch standen bisher die schon oben erwähnten experimentellen Schwierigkeiten hindernd im Weg. In einer späteren Mitteilung wird aber gezeigt werden, dass vom Natriumheptaantimonid Na_3Sb_7 ein bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck stabiles Ammin $Na_3Sb_7.NH_3$ zu erhalten ist, das keine Röntgeninterferenzen gibt und deshalb als amorph bezeichnet werden muss.

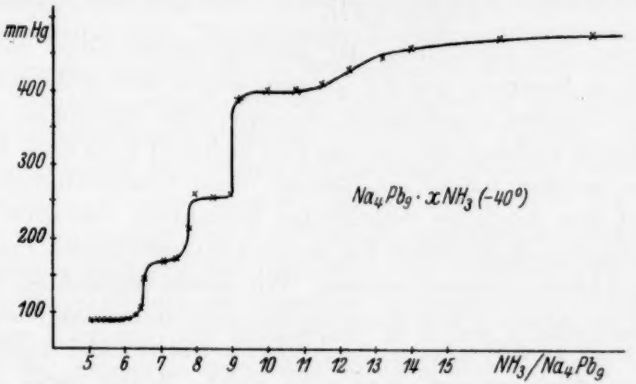


Fig. 2. Isotherme der Ammine des Natriumenneaplumbids.

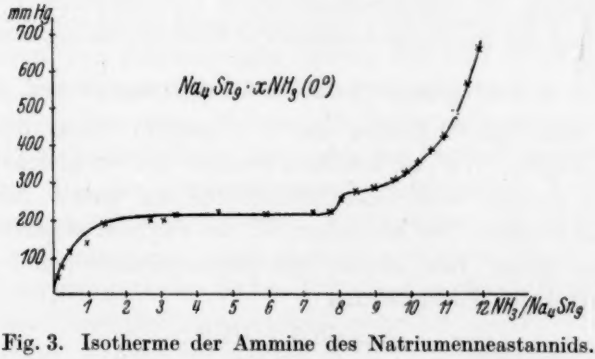


Fig. 3. Isotherme der Ammine des Natriumenneastannids.

Entzieht man den Amminen das Ammoniak durch Abpumpen, so hinterbleiben schliesslich graue, ausserordentlich luftempfindliche[1]) Pulver, die unter Druck Metallglanz annehmen; es findet bei diesem Prozess der Übergang einer salzartigen Verbindung zur intermetallischen Phase statt.

[1]) Der ammoniakfreie Rückstand des Enneastannids verbrennt bei Luftzutritt sofort unter Funkensprühen.

Wir haben den Abbau der Ammine von Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 zu den ammoniakfreien Metallphasen zum Teil tensimetrisch verfolgt; die Resultate sind in den Fig. 2 und 3 graphisch wiedergegeben. $Na_4Pb_9.xNH_3$ wurde bei $-40°$, $Na_4Sn_9.yNH_3$ bei $0°$ abgebaut. Die Isothermen lassen auf die Existenz der Ammine

$$Na_4Pb_9.9NH_3,\ 8NH_3,\ 6{\cdot}5NH_3;$$
$$Na_4Sn_9.8NH_3$$

schliessen. Die Einstellung der Gleichgewichte nahm meist viele Stunden in Anspruch und der Versuch wurde beim Polyplumbid aus äusseren Gründen abgebrochen, ehe noch alles Ammoniak aus dem Bodenkörper entfernt war, so dass hier vielleicht auch noch niedrigere Ammine bestehen mögen; im Rahmen dieser Untersuchungen konnte aber auf eine möglichst vollständige Aufzählung verzichtet werden.

Die in den Diagrammen Fig. 2 und 3 eingezeichneten Punkte sind alle im Abbau gemessen worden. Wir haben beobachtet, dass umgekehrt ein Aufbau von Amminen aus dem ammoniakfreien Bodenkörper mit gasförmigem Ammoniak nicht (oder vielleicht nur ausserordentlich langsam) vor sich geht. Weiter unten soll noch gezeigt werden, dass diese Beobachtung in Einklang zu bringen ist mit den Resultaten der röntgenographischen Untersuchung, dass sie mit dem Wechsel des Bindungscharakters in Zusammenhang stehen dürfte.

4. Polyanionige Salze und Legierungsphasen.

Der salzartige Charakter der in flüssigem Ammoniak gelösten Ammine $Na_4Pb_9.xNH_3$ ist bewiesen worden und ein gleichartiger Bau kann mit grosser Wahrscheinlichkeit für die festen Ammine angenommen werden. Der Komplex Pb_9 mit vierfach negativer Ladung bildet das Anion; ihm stehen Natriumamminkationen[1]) gegenüber entsprechend der Formulierung

$$[Na(NH_3)_n]_4^+[Pb_9]^{4-}.$$

Beim Entzug des Ammoniaks erhält man eine Legierung von der Zusammensetzung Na_4Pb_9.

Nun hat das umfangreiche Material über die Gitterstruktur von Legierungen ausnahmslos ergeben, dass in metallischen Phasen Atomgitter vorliegen, in denen sich nicht irgendwelche Atome willkürfrei zu selbständigen Baugruppen („Inseln" nach A. Reis und K. Weissenberg) zusammenfassen lassen. Es erhebt sich die Frage, ob

[1]) Vgl. die 1. Mitteilung.

etwa in unserem Falle die aus dem Ammin gewonnene Legierung eine Metallphase darstellt, in der die Bleiatome noch zu komplexen Baugruppen vereinigt sind wie im Ausgangsmaterial, d. h. also, ob die Konstitution des Polyplumbids beim Entzug des Ammoniaks im wesentlichen erhalten bleibt, abgesehen von einer Änderung der Polarisationsverhältnisse zwischen den Bausteinen und dem damit zusammenhängenden Auftreten leicht beweglicher Elektronen. Die bisherigen Ergebnisse über den Gitterbau von Legierungen sind fast alle an Mischphasen gewonnen, deren Komponenten einander verhältnismässig nahe stehen in chemischer Hinsicht, die keine stärkere Polarität benachbarter Partikel, keine besonders ausgeprägte Asymmetrie der Ladungsverteilung zwischen den ungleichartigen Atomen erwarten lassen. Legierungen der Alkalimetalle wurden bislang noch nicht röntgenographisch untersucht. Bei einer Natrium-Bleiphase hat man wohl eine merkliche Asymmetrie bezüglich der Verteilung der negativen Ladungsgebiete zwischen benachbarten Natrium- und Bleiatomen im Gitter anzunehmen. Die Bindung der Atome in einer Natrium-Bleiphase wird mit anderen Worten nicht mehr vom rein „metallischen" Typus sein, sondern in Richtung der salzartigen Bindung etwas davon abweichen. Nun treten gerade komplexe Baugruppen der fraglichen Art in salzartigen Verbindungen, den polyanionigen Salzen, auf, und es ist aus diesem Grunde die Vermutung durchaus nicht von der Hand zu weisen, dass sie auch noch in den festen Natrium-Bleilegierungen anzutreffen sind, wenn auch hier der elektrische Gegensatz der Partner weniger deutlich sein dürfte. Da also erwiesenermassen heteropolare Verbindungen solche Komplexe enthalten können, Metallphasen mit einander ähnlichen Komponenten aber nicht, so kann man auch fragen, wie weit in der Übergangsreihe Salz—Metall die elektrische Asymmetrie der Partikel verwischt werden darf, bis Inseln gleichartiger Atome im Gitter ihre Existenzfähigkeit einbüssen. Umgekehrt geht dies auf die Feststellung aus, ob alle noch als metallisch zu bezeichnenden Mischphasen Atomgitter haben.

Man hat bis in die letzte Zeit vielfach intermetallische Verbindungen salzartig formuliert und als Komplexverbindungen aufgefasst. Wie in der 1. Mitteilung schon hervorgehoben wurde, hat C. A. Kraus[1])

[1]) C. A. Kraus, J. Am. chem. Soc. 44, 1228. 1922.

die an polyanionigen Salzen in ammoniakalischer Lösung gewonnenen Erkenntnisse ohne Vorbehalt auf feste Legierungen übertragen in der Annahme, es handle sich um einen kontinuierlichen Übergang von den Polyhalogeniden und Polysulfiden zu den Legierungen des Natriums beispielsweise mit Zink, Cadmium oder Quecksilber. Wir mussten demgegenüber feststellen, dass dieser Übergang diskontinuierlich stattfindet, wobei die anionischen Komplexe aufgelöst und Atomgitter gebildet werden und der Mechanismus der chemischen Bindung vermutlich eine tiefergehende Änderung erfährt. W. Biltz[1]) ordnete die intermetallischen Verbindungen auf Grund umfangreicher thermochemischer Messungen ebenfalls den Komplexverbindungen zu und betrachtete beispielsweise die Auffassung der Natrium-Zinnlegierungen als Natriumpolystannide für naheliegend.

Diesen und ähnlichen Versuchen zur Deutung der Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen stehen die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforschung gegenüber. Nur stark elektropositive Metalle, wie Natrium, bilden mit Metallen der vierten und fünften Hauptgruppe des periodischen Systems derartige Komplexverbindungen in ammoniakalischer Lösung. Die vorliegende Arbeit soll (zunächst nur an einer Stichprobe) entscheiden, ob etwa hier die komplexen Baugruppen bei völliger Entfernung des Lösungsmittels erhalten bleiben.

Es darf nicht ohne weiteres angenommen werden, dass die beim Abbau des Polyplumbidammins zurückbleibende Metallphase wesensgleich ist mit einer bei höherer Temperatur aus dem Schmelzfluss gebildeten Legierung gleicher Zusammensetzung. In der Tabelle 1 sind die Resultate aus zwei Debye-Scherrer-Diagrammen angegeben, von denen eines mit Na_4Pb_9 aus Ammoniak, das andere mit einer erschmolzenen Legierung nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten wurde.

In beiden Fällen sind die Glanzwinkel ϑ innerhalb der Versuchsfehler gleich und auch die Intensität der Reflexionen ist in beiden Fällen gleichartig abgestuft, wie die unter „Int." in Tabelle 1 angeführten Schätzungen[2]) erkennen lassen. In der Aufnahme mit Na_4Pb_9 aus Ammoniak fehlen innerhalb des untersuchten Winkelbereichs drei Linien, die bei dem erschmolzenen Präparat schwach

[1]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **134**, 37. 1924. [2]) ss. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittel, st. = stark, sst. = sehr stark.

Tabelle 1. Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. $CuK_{\alpha,\beta}$.

Na_4Pb_9 aus NH_3		Na_4Pb_9 erschmolzen	
ϑ	Intensität	ϑ	Intensität
—	—	9·15	ss
13·0	ss	13·0	ss—s
14·5	m	14·35	s
16·0	st	15·9	sst
16·7	ss	16·7	ss—s
18·55	sst	18.5	st
20·9	s	20·75	s
22·85	s	22·8	ss—s
24·0	s	23·85	ss—s
26·6	sst	26·55	st
28·35	m	28·25	s—m
—	—	29·7	ss
—	—	30·0	ss
31·65	sst	31·65	sst
33·2	m	33·2	s—m
34·8	ss	34·75	ss
36·3	ss	36·25	ss—s
38.5	ss	38·5	ss
39·15	s	39·2	ss—s
39·6	s	39·65	ss
40·6	ss	40·65	ss
42·0	ss	42·0	ss
43·5	st	43·55	m
44·3	ss	44·3	ss
44·95	st	44·95	m
46·4	ss	46·35	ss
47·8	s	47·8	ss—s
50·6	m	50·75	s—m
53·6	ss	53·7	ss—s
55·1	st	55·15	m—st

auftreten; es hat dies seinen Grund darin, dass das aus dem Ammin gewonnene Präparat gröberes Korn hatte und ungleichmässig geschwärzte Linien lieferte[1]), weshalb schwache Intensitäten weniger deutlich hervortraten.

Da somit die aus dem Polyplumbidammin gewonnene Legierung Na_4Pb_9 identisch ist mit einer solchen gleicher Zusammensetzung aus dem Schmelzfluss, so konnten lediglich erschmolzene Legierungen daraufhin geprüft werden, ob sie Polyplumbidstruktur oder Atomgitter haben. Wir untersuchten zu diesem Zweck das System Natrium—Blei röntgenographisch im Bereich von 0 bis 50 Atomproz. Natrium.

[1]) Kameras mit Einrichtung zum Drehen des Präparats standen uns seinerzeit noch nicht zur Verfügung.

5. Die α-Phase des Systems Blei—Natrium.

Das nach thermischen Analysen von N. S. KURNAKOW[1]), C. H. MATHEWSON[2]) und G. CALINGAERT und W. J. BOESCH[3]) aufgestellte Zustandsdiagramm des Systems Natrium—Blei zeigt eine geringe Löslichkeit des Natriums in festem Blei unter Bildung von Mischkristallen an. Wir bezeichnen diese Mischkristallphase fortan als die α-Phase des Systems. Grösserer Natriumgehalt führt zu einer Kristallart, die sich im Diagramm durch ein flaches Maximum der Liquiduskurve zu erkennen gibt; C. H. MATHEWSON sprach diese Kristallart als Verbindung an und schrieb ihr entsprechend der Lage des Maximums die Formel Na_2Pb_5 zu. Da wir später zu einer anderen Auffassung über ihre Natur kommen werden, so bezeichnen wir sie als β-Phase.

Wir haben zunächst von besonders gereinigtem[4]) Blei eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme hergestellt[5]), deren Auswertung in der Tabelle 2 wiedergegeben ist. Bei Verwendung einer Kamera[6]) mit einem Filmdurchmesser von 114·6 mm ergab sich die Gitterkonstante zu $a = 4{\cdot}943$ Å. Die zuverlässigsten Werte der Literatur[7]) stimmen damit bis auf wenige Einheiten der dritten Dezimale überein.

Eine Legierung mit 2·2 Atomproz. Natrium zeigte ein dem reinen Blei gleichartiges Diagramm, nur schienen die Glanzwinkel ϑ ein klein wenig grösser zu sein, was auf eine Gitterkontraktion bei der Mischkristallbildung des Bleies mit Natrium hindeuten würde. Wir verzichten auf die tabellarische Wiedergabe dieser Aufnahme und geben in Tabelle 3 das Diagramm einer Legierung mit 15·3 Atomproz. Natrium, aufgenommen mit einer Kamera vom Durchmesser 114·6 mm. Hier treten schon Linien der β-Phase auf, die in der Tabelle 3 als solche gekennzeichnet sind. Die α-Phase ist demnach hier an Natrium

---

[1]) N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Ch. **23**, 439. 1900. [2]) C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Ch. **50**, 172. 1906. [3]) G. CALINGAERT und W. J. BOESCH, J. Am. chem. Soc. **45**, 1901. 1923. [4]) Blei „Kahlbaum" wurde in Salpetersäure gelöst, das Nitrat mehrmals mit destillierter Salpetersäure aus konzentrierter Lösung gefällt, mit destilliertem Ammoncarbonat in Bleicarbonat verwandelt und dieses schliesslich mit Wasserstoff im Porzellanschiffchen zu Metall reduziert. [5]) Unter Beihilfe von Herrn cand. rer. nat. LUDWIG MAYER. [6]) Über die Eichung der Kamera vgl. weiter unten. [7]) W. P. DAVEY, Physic. Rev. **23**, 292. 1924. **25**, 753. 1925. Z. Krist. **63**, 316. 1926. E. A. OWEN und G. D. PRESTON, Pr. Phys. Soc. London **35**, 101. 1923. G. R. LEVI, Z. Krist. **61**, 559. 1925. W. C. PHEBUS und F. C. BLAKE, Physic. Rev. **25**, 107. 1925. F. HALLA und R. STAUFER, Z. Krist. **67**, 440. 1928. V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. **133**, 397. 1928.

Tabelle 2. Blei.

Kameradurchmesser 114·6 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·4 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$[1])	ϑ	$hkl\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	57·2	14·00	111β	0·059	0·059
2	63·5	15·58	111α	0·072	0·073
3	66·2	16·25	200β	0·078	0·079
4	73·5	18·10	200α	0·097	0·097
5	94·5	23·38	220β	0·1575	0·158
6	105·3	26·08	220α	0·1935	0·194
7	111·8	27·70	311β	0·216	0·217
8	117·3	29·10	222β	0·2365	0·237
9	125·1	31·05	311α	0·266	0·2665
10	131·4	32·63	222α	0·291	0·291
11	137·2	34·10	400β	0·3145	0·316
12	151·7	37·73	331β	0·3745	0·375
13	154·3	38·38	400α	0·3855	0·3875
14	156·3	38·88	420β	0·394	0·395
15	171·2	42·63	$331\alpha_1$	0·4585	0·4595
16	171·8	42·78	$331\alpha_2$	0·4615	0·4615
17	174·5	43·48	422β	0·4735	0·474
18	176·8	44·05	$420\alpha_1$	0·4835	0·4835
19	177·4	44·20	$420\alpha_2$	0·486	0·486
20	187·9	46·83	511β	0·532	0·533
21	199·1	49·65	$422\alpha_1$	0·581	0·5805
22	199·7	49·80	$422\alpha_2$	0·5835	0·583
23	216·2	53·93	$511\alpha_1$	0·6535	0·653
24	216·8	54·08	$511\alpha_2$	0·656	0·656
25	225·6	56·30	531β	0·692	0·691
26	230·6	57·55	442β	0·712	0·7105
27	246·9	61·63	$440\alpha_1$	0·7745	0·774
28	247·3	61·73	$440\alpha_2$	0·7755	0·7775
29	251·2	62·70	620β	0·7895	0·7895
30	268·1	66·93	$531\alpha_1$	0·8465	0·8465
31	269·5	67·28	$531\alpha_2$	0·851	0·850
32	276·0	68·90	$442\alpha_1$	0·8705	0·8705
33	277·5	69·28	$442\alpha_2$	0·875	0·8745

$\sin^2\vartheta_{\alpha_1} = 0{\cdot}02418\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_1} = 1{\cdot}5374$ Å; $a = 4{\cdot}943$ Å,

$\sin^2\vartheta_{\alpha_2} = 0{\cdot}02429\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_2} = 1{\cdot}5412$ Å; $a = 4{\cdot}944$ Å,

$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}01974\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\beta = 1{\cdot}3889$ Å; $a = 4\,943$ Å,

$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02422\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}944$ Å.

gesättigt; die Berechnung ihrer Gitterkonstanten ergibt den Wert $a = 4{\cdot}932$ Å.

Demnach findet also tatsächlich beim Einbau von Natriumatomen in das Bleigitter eine Kontraktion von 4·943 auf 4·932 Å statt. Die Wiederholung der Aufnahmen mit neuen Präparaten ergab das

[1]) Abstand der Aussenkanten korrespondierender Linien in Millimetern.

Tabelle 3. Natrium—Blei.

15·32 Atomproz. Natrium. Getempert. Kameradurchmesser 114·6 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·6 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$hkl\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Bemerkungen
1	58·0	14·18	s	111 β	0·060	0·0595	
2	64·1	15·70	sst	111 α	0·073	0·073	
3	66·7	16·35	ss	200 β	0·079	0·0795	
4	74·1	18·20	sst	200 α	0·0975	0·0975	
5	83·8	20·63	ss	210 α	0·124	0·124	β-Phase
6	92·0	22·68	ss	211 α	0·149	0·149	β-Phase
7	95·2	23·73	ss	220 β	0·162	0·1585	
8	106·1	26·20	sst	220 α	0·195	0·195	
9	107·3	26·50	ss	220 α	0·1985	0·1985	β-Phase
10	112·3	27·75	s	311 β	0·217	0·218	
11	117·9	29·18	ss	222 β	0·238	0·238	
12	125·8	31·15	sst	311 α	0·2675	0·2675	
13	127·1	31·48	ss	311 α	0·2725	0·273	β-Phase
14	131·9	32·68	m	222 α	0·2915	0·292	
15	152·6	37·88	ss	331 β	0·377	0·378	
16	155·2	38·53	ss	400 α	0·388	0·3895	
17	157·3	39·05	ss	420 β	0·397	0·397	
18	172·4	42·85	st	331 α	0·4625	0·4625	
19	174·4	43·35	ss	331 α	0·471	0·472	β-Phase
20	178·0	44·25	st	420 α	0·487	0·487	
21	189·2	47·08	ss	511 β	0·5365	0·5355	
22	200·2	49·85	m	422 α	0·5845	0·584	
23	203·2	50·60	ss	422 α	0·597	0·596	β-Phase
24	217·7	54·25	m	511 α	0·6585	0·657	
25	220·7	55·00	ss	511 α	0·671	0·6705	β-Phase
26	226·2	56·38	ss	531 β	0·6935	0·6945	
27	248·0	61·85	ss	440 α	0·7775	0·779	
28	252·4	62·90	ss	620 β	0·7935	0·7925	
29	270·6	67·50	st	531 α	0·8535	0·852	
30	278·1	69·38	m	442 α	0·876	0·876	

α-Phase:

$$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02434\ (h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\alpha = 1{\cdot}539\ \text{Å};\quad a = 4{\cdot}932\ \text{Å},$$

$$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}01984\ (h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\beta = 1{\cdot}389\ \text{Å};\quad a = 4{\cdot}931\ \text{Å},$$

β-Phase:

$$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02483\ (h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\alpha = 1{\cdot}539\ \text{Å};\quad a = 4{\cdot}883\ \text{Å}.$$

gleiche Resultat. Die Kontraktion ist deshalb bemerkenswert, weil das Natriumatom grösser ist als das Bleiatom, und daher umgekehrt eine Aufweitung des Bleigitters beim Einbau von Natriumatomen (Substitutionsmischkristallbildung) erwartet werden könnte, entsprechend dem Gesetz von L. Vegard[1]).

[1]) L. Vegard, Z. Physik 5, 17, 393. 1921.

Die VEGARDsche Additivitätsregel für kubische Mischkristalle ist unseres Wissens bei Legierungen bisher nur in einem Falle genau bestätigt worden, und zwar im System Molybdän—Wolfram durch A. E. VAN ARKEL und J. BASART[1]). Sonst wurden immer Abweichungen von der Additivität gefunden, die sich nicht durch eine allgemein gültige Formel darstellen liessen[2]).

A. WESTGREN und A. ALMIN[3]) stellten kürzlich fest, dass im Falle der Legierungsbildung eine merkbare Kontraktion die Regel zu sein scheint, namentlich dann, wenn die Komponenten genügend chemisch verschieden sind. Eine besonders grosse Kontraktion bei den Nickel-Aluminiumlegierungen wird damit in Zusammenhang gebracht, dass hier die Verknüpfung von Atomen der Übergangsreihen mit solchen der normalen Art vorliegt.

In unserem Falle, bei der α-Phase des Systems Natrium—Blei, ist die lineare Kontraktion gering, doch sind im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit von S. NEUMAYR, A. HARDER und G. BRAUER Beispiele von Legierungsphasen aufgefunden worden, bei denen die prozentische Abstandsverminderung erheblich grösser ist und in einzelnen Fällen sogar jene bei *NiAl* übertrifft. Hier handelt es sich um Legierungen sehr unedler Metalle mit relativ edleren Komponenten. Die Abweichung von der Additivität ist auf die starke Nahewirkung[4]) der ungleichartigen Atome im Gitter zurückzuführen. Wie auch die Natur der metallischen Bindung sein mag, jedenfalls wird man beispielsweise im metallischen Blei eine symmetrische Verteilung der negativen Ladungsgebiete zwischen zwei benachbarten Atomen anzunehmen haben; ersetzt man aber eines dieser Bleiatome durch ein Natriumatom, so muss die Ladungsverteilung bis zu einem gewissen Grad unsymmetrisch werden. Die Bindung der Atome in einer Natrium-Bleilegierung

[1]) A. E. VAN ARKEL und J. BASART, Z. Krist. **68**, 475. 1928. [2]) Vgl. dazu H. G. GRIMM und K. HERZFELD, Z. Physik **16**, 77, 84. 1923. T. BARTH und G. LUNDE, Z. physikal. Ch. **122**, 293. 1926. V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. **133**, 397. 1928. L. VEGARD, Norske Skr. Vid. Akad., Math. Naturw. Kl. **1927**, Nr. 14. A. E. VAN ARKEL, Physica **6**, 64. 1926. Z. Krist. **67**, 235. 1928. A. E. VAN ARKEL und J. BASART, Z. Krist. **68**, 475. 1928. A. WESTGREN und A. ALMIN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929. G. SACHS und J. WEERTS, Z. Physik **60**, 481. 1930. [3]) A. WESTGREN und A. ALMIN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929. [4]) Über den Einfluss der Ionendeformation auf die Partikelabstände in Ionengittern vgl. K. FAJANS und H. G. GRIMM, Z. Physik **2**, 299. 1920. K. FAJANS, Naturw. **11**, 165. 1923. Z. Krist. **61**, 46. 1925. V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VIII (Norske Skr. Vid. Akad., Math. Nat. Kl. **1927**, 17, 69).

wird, wie schon oben betont, infolge dieser Polarisation nicht mehr vom rein „metallischen" Typus sein, sondern in Richtung auf die salzartige Bindung etwas davon abweichen. Blei- und Natriumatome werden also in der Legierung entgegengesetzte kleine Effektivladungen aufweisen und man kann sich in Verfolgung dieses rohen Bildes vorstellen, dass sich daraus eine verstärkte Anziehung und infolgedessen eine Abstandsverminderung ergibt[1]). Der weitere Übergang zu einem rein heteropolar gebauten Natriumplumbid Na_4Pb sollte dann die Kontraktion noch erhöhen; mit Hilfe der von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen Partikelradien[2]) lässt sich dies in der Tat ableiten:

Abstand $Na-Pb$ theoretisch im Legierungsgitter:

$r_{Na}+r_{Pb}=1{\cdot}86+1{\cdot}74$ . . . . . $=3{\cdot}60$ Å

Abstand $Pb-Pb$ im Blei . . . . . $=3{\cdot}495$ Å

Abstand $Na-Pb$ in der α-Phase . . . . . $=3{\cdot}487$ Å

Abstand $Na-Pb$ theoretisch im Gitter eines heteropolaren Na_4Pb: $r_{Na^+}+r_{Pb^{4-}}=0{\cdot}98+2{\cdot}15$ . . $=3{\cdot}13$ Å

Wir möchten jedoch dieser letzten Argumentation kein allzu grosses Gewicht beilegen, weil der Wirkungsbereich des Ions Pb^{4-} nur unsicher bekannt ist.

Das VEGARDsche Gesetz wird danach um so besser erfüllt sein, je geringer die Asymmetrie der Ladungsverteilung zwischen den verschiedenartigen Atomen ist und grössere Abweichungen sind immer dann zu erwarten, wenn die Komponenten „chemisch weniger verwandt" sind. Die sehr genauen Messungen von G. SACHS und J. WEERTS[3]) haben selbst bei Silber-Goldmischkristallen Abweichungen von der VEGARDschen Regel im Sinne einer Kontraktion ergeben.

Unsere Vorstellung über die Ursachen der Abstandsverminderung ist nur ein rohes Bild, das grobe Effekte verständlich macht. Es sind sicherlich in zweiter Linie noch andere Faktoren für den Abstand massgebend, die für gewöhnlich durch den erstgenannten überdeckt werden; in Fällen geringer Asymmetrie der Ladungsverteilung, wie

[1]) Damit steht die Härtung des Bleies mit Hilfe kleiner Mengen von Alkali- und Erdalkalimetallen in Zusammenhang. [2]) Geochemische Verteilungsgesetze VII (Norske Skr. Vid. Akad., Mat. Nat. Kl. **1926**, Nr. 2). [3]) G. SACHS und J. WEERTS, Z. Physik **60**, 481. 1930.

z. B. bei Kupfer-Gold-[1]) oder Kupfer-Silbermischkristallen[2]) zeigt sich dies manchmal an einer deutlichen Abstandsvergrösserung, und es wäre denkbar, dass die Erfüllung der VEGARDschen Regel bei den Molybdän-Wolframkristallen auf einer zufälligen Kompensation beider Einflüsse beruht.

In diesem Zusammenhang soll noch auf Untersuchungen von W. BILTZ[3]) über die Raumbeanspruchung der Atome in Legierungen hingewiesen werden, obwohl die Ergebnisse in keinem übersichtlichen Zusammenhang mit der hier gestreiften Frage der Atomabstände stehen; dort wird auf die Gitterstruktur nicht eingegangen und lediglich die Volumenänderung bei der Legierungsbildung in Betracht gezogen. W. BILTZ weist darauf hin, dass das Volumen intermetallischer „Verbindungen" sich meist nahezu additiv aus den Räumen der Komponenten zusammensetzt; eine Kontraktion von einigen Prozenten ist aber stets zu beobachten.

6. Die β-Phase des Systems Blei—Natrium.

Wie oben schon bemerkt wurde, bezeichnen wir als β-Phase die von C. H. MATHEWSON als Verbindung Na_2Pb_5 formulierte zweite Blei-Natriumphase. Sie ist in unserem Falle deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil aus dem Polyplumbidammin $Na_4Pb_9.xNH_3$ beim Abbau die β-Phase entstehen muss. Erstreckt sich das Homogenitätsgebiet dieser β-Phase nicht ganz bis zur Zusammensetzung Na_4Pb_9, so wird daneben auch noch die natriumreichere Phase $NaPb$ (hier als γ-Phase bezeichnet) gebildet werden.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Polyplumbidstruktur beim Übergang des polyanionigen Salzes in die Metallphase erhalten bleibt, musste daher die Struktur der β-Phase aufgeklärt werden.

a) Form und Grösse des Elementarkörpers.

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von Blei-Natriumlegierungen mit 28·4 und 30·7 Atomproz. Natrium, entsprechend den Formeln Na_4Pb_{10} und Na_4Pb_9 sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben. Sämtliche Linien dieser Diagramme lassen sich einheitlich kubisch indizieren;

[1]) A. E. VAN ARKEL, Physica **6**, 64. 1926. [2]) G. SACHS und J. WEERTS, Z. Physik **60**, 481. 1930. [3]) Vgl. besonders W. BILTZ, Nachr. Götting. Ges. **1926**, 45. Z. anorg. Ch. **193**, 321. 1930. F. WEIBKE, Volumchemischer Vergleich von Natriumsalzen und Natriumlegierungen. Diplomarbeit, Hannover 1928.

Tabelle 4. Natrium—Blei.

26·67 Atomproz. Natrium (Na_4Pb_{11}). Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·6 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$h\,k\,l\,\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Bemerkungen
1	26·8	13·1	ss	1 1 0 α	0·051	0·050	
2	29·5	14·45	ss	1 1 1 β	0·062	0·061	
3	32·6	16·0	sst	1 1 1 α	0·076	0·075	
4	34·0	16·7	ss	2 0 0 β	0·082	0·081	
5	37·7	18·55	st	2 0 0 α	0·101	0·100	
6	42·0	20·7	ss	2 1 0 α	0·125	0·125	
7	46·2	22·8	ss	2 1 1 α	0·150	0·150	
8	48·3	23·85	ss	2 2 0 β	0·164	0·162	
9	53·0	26·2	ss	2 2 0 α	0·195	0·195	α-Phase
10	53·9	26·65	sst	2 2 0 α	0·201	0·200	
11	57·2	28·3	s	3 0 0 α	0·225	0·224	
12	60·0	29·7	ss	2 2 2 β	0·246	0·244	
13	60·6	30·0	ss	3 1 0 α	0·250	0·249	
14	62·9	31·15	ss	3 1 1 α	0·268	0·268	α-Phase
15	63·9	31·65	sst	3 1 1 α	0·275	0·274	
16	67·0	33·2	ss	2 2 2 α	0·300	0·299	
17	70·1	34·75	s	3 2 0 α	0·325	0·324	
18	73·1	36·25	s	3 2 1 α	0·350	0·349	
19	77·6	38·5	ss	3 3 1 β	0·388	0·386	
20	79·0	39·2	ss	4 0 0 α	0·400	0·399	
21	79·9	39·65	ss	4 2 0 β	0·407	0·406	
22	81·9	40·65	ss	4 1 0 α	0·424	0·424	
23	84·7	42·05	ss	3 3 0 α	0·449	0·449	
24	86·2	42·8	ss	3 3 1 α	0·462	0·462	α-Phase
25	87·7	43·55	m	3 3 1 α	0·475	0·474	
26	89·1	44·25	ss	4 2 2 β	0·487	0·487	
27	90·4	44·9	m	4 2 0 α	0·498	0·499	
28	93·2	46·3	ss	4 2 1 α	0·522	0·524	
29	96·0	47·7	ss	3 3 2 α	0·547	0·549	
30	102·0	50·7	s	4 2 2 α	0·599	0·599	
31	104·5	51·95	ss	5 0 0 α	0·620	0·623	
32	107·8	53·6	ss	5 1 0 α	0·648	0·648	
33	110·9	55·15	m	5 1 1 α	0·674	0·673	
34	115·1	57·25	ss	5 3 1 β	0·707	0·710	
35	116·4	57·9	ss	5 2 0 α	0·718	0·723	
36	117·9	58·65	ss	6 0 0 β	0·729	0·731	
37	119·9	59·65	ss	5 2 1 α	0·745	0·748	
38	126·8	63·1	ss	4 4 0 α	0·795	0·798	
39	138·4	68·9	m	5 3 1 α	0·870	0·873	
40	143·0	71·2	s	4 4 2 α	0·896	0·898	

α-Phase:

$$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02433\,(h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\alpha = 1{\cdot}539\text{ Å};\quad a = 4{\cdot}933\text{ Å}.$$

β-Phase:

$$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02494\,(h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\alpha = 1{\cdot}539\text{ Å};\quad a = 4{\cdot}873\text{ Å},$$

$$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}02030\,(h^2+k^2+l^2);\quad CuK_\beta = 1{\cdot}389\text{ Å};\quad a = 4{\cdot}874\text{ Å}.$$

dasselbe gilt für das Diagramm einer aus Polyplumbidammin gewonnenen Legierung Na_4Pb_9 in Tabelle 7.

Tabelle 5. Natrium—Blei.

28·41 Atomproz. Natrium (Na_4Pb_{10}). Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·5 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$h\,k\,l\,\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	19·1	9·3	ss	1 0 0 α	0·026	0·025
2	26·7	13·1	ss	1 1 0 α	0·051	0·050
3	29·4	14·45	s	1 1 1 β	0·062	0·061
4	32·6	16·05	sst	1 1 1 α	0·076	0·075
5	34·0	16·75	ss	2 0 0 β	0·083	0·081
6	37·7	18·6	st	2 0 0 α	0·102	0·100
7	42·1	20·8	ss	2 1 0 α	0·126	0·124
8	46·2	22·85	s	2 1 1 α	0·151	0·149
9	48·2	23·85	s	2 2 0 β	0·164	0·162
10	53·9	26·7	st	2 2 0 α	0·202	0·199
11	57·2	28·35	m	3 0 0 α	0·225	0·224
12	60·0	29·75	ss	2 2 2 β	0·246	0·244
13	60·6	30·05	ss	3 1 0 α	0·251	0·249
14	64·0	31·75	sst	3 1 1 α	0·277	0·274
15	66·9	33·2	ss	2 2 2 α	0·300	0·299
16	70·0	34·75	s	3 2 0 α	0·325	0·324
17	72·9	36·2	s	3 2 1 α	0·349	0·349
18	77·3	38·4	ss	3 3 1 β	0·386	0·386
19	78·8	39·15	ss	4 0 0 α	0·399	0·399
20	79·9	39·7	ss	4 2 0 β	0·408	0·406
21	81·8	40·65	ss	4 1 0 α	0·424	0·423
22	84·6	42·05	ss	3 3 0 α	0·449	0·448
23	87·4	43·45	m	3 3 1 α	0·473	0·473
24	88·9	44·2	ss	4 2 2 β	0·486	0·487
25	90·1	44·8	m	4 2 0 α	0·497	0·498
26	93·0	46·25	ss	4 2 1 α	0·522	0·523
27	96·0	47·75	ss	3 3 2 α	0·548	0·548
28	101·8	50·65	m	4 2 2 α	0·598	0·598
29	104·7	52·1	ss	5 0 0 α	0·623	0·623
30	107·7	53·6	ss	5 1 0 α	0·648	0·648
31	110·8	55·15	st	5 1 1 α	0·673	0·673
32	115·2	57·35	ss	5 3 1 β	0·709	0·710
33	116·6	58·05	ss	5 2 0 α	0·720	0·722
34	117·8	58·65	ss	4 4 2 β	0·729	0·731
35	126·8	63·15	s	4 4 0 α	0·796	0·797
36	129·0	64·25	ss	6 2 0 β	0·811	0·812
37	130·1	64·8	ss	4 4 1 α	0·819	0·822
38	134·2	66·85	ss	5 3 0 α	0·845	0·847
39	138·7	69·1	sst	5 3 1 α	0·873	0·872
40	143·2	71·35	st	4 4 2 α	0·898	0·897

$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02493\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}874$ Å,

$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}02030\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å; $a = 4{\cdot}874$ Å.

Tabelle 6. Natrium—Blei.

30·69 Atomproz. Natrium (Na_4Pb_9). Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·4 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$h\,k\,l\,\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	18·7	9·15	ss	1 0 0 α	0·025	0·025
2	26·4	13·0	ss—s	1 1 0 α	0·051	0·050
3	29·1	14·35	s	1 1 1 β	0·061	0·061
4	32·2	15·9	sst	1 1 1 α	0·075	0·075
5	33·8	16·7	ss—s	2 0 0 β	0·083	0·081
6	37·4	18·5	st	2 0 0 α	0·101	0·100
7	41·9	20·75	s	2 1 0 α	0·126	0·125
8	46·0	22·8	ss—s	2 1 1 α	0·150	0·150
9	48·1	23·85	ss—s	2 2 0 β	0·164	0·163
10	53·5	26·55	st	2 2 0 α	0·200	0·200
11	56·9	28·25	s—m	3 0 0 α	0·224	0·225
12	59·8	29·7	ss	2 2 2 β	0·246	0·244
13	60·4	30·0	ss	3 1 0 α	0·250	0·250
14	63·7	31·65	sst	3 1 1 α	0·275	0·275
15	66·8	33·2	s—m	2 2 2 α	0·300	0·300
16	69·9	34·75	ss	3 2 0 α	0·325	0·324
17	72·9	36·25	ss—s	3 2 1 α	0·350	0·349
18	77·4	38·5	ss	3 3 1 β	0·388	0·386
19	78·8	39·2	ss—s	4 0 0 α	0·400	0·399
20	79·7	39·65	ss	4 2 0 β	0·407	0·407
21	81·7	40·65	ss	4 1 0 α	0·424	0·424
22	84·4	42·0	ss	3 3 0 α	0·448	0·449
23	87·5	43·55	m	3 3 1 α	0·475	0·474
24	89·0	44·3	ss	4 2 2 β	0·488	0·488
25	90·3	44·95	m	4 2 0 α	0·499	0·499
26	93·1	46·35	ss	4 2 1 α	0·524	0·524
27	96·0	47·8	ss—s	3 3 2 α	0·549	0·549
28	101·9	50·75	s—m	4 2 2 α	0·600	0·599
29	107·8	53·7	ss—s	5 1 0 α	0·650	0·649
30	110·7	55·15	m—st	5 1 1 α	0·674	0·674
31	115·3	57·45	ss	5 3 1 β	0·711	0·712
32	116·5	58·05	ss	5 2 0 α	0·720	0·724
33	117·9	58·75	ss	4 4 2 β	0·731	0·732
34	119·9	59·75	ss	5 2 1 α	0·746	0·749
35	127·0	63·3	s	4 4 0 α	0·798	0·799
36	128·9	64·25	ss	6 2 0 β	0·811	0·813
37	130·3	64·95	ss	4 4 1 α	0·821	0·824
38	138·1	68·85	m	5 3 1 α_1	0·870	0·870
39	139·1	69·35	s	5 3 1 α_2	0·876	0·875
40	142·6	71·1	s—m	4 4 2 α_1	0·895	0·895
41	143·4	71·5	s	4 4 2 α_2	0·899	0·900

$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02496\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}871$ Å,

$\sin^2\vartheta_{\alpha_1} = 0{\cdot}02486\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_1} = 1{\cdot}537$ Å; $a = 4{\cdot}874$ Å,

$\sin^2\vartheta_{\alpha_2} = 0{\cdot}02500\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_{\alpha_2} = 1{\cdot}541$ Å; $a = 4{\cdot}873$ Å,

$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}02033\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å; $a = 4{\cdot}871$ Å.

Tabelle 7. Natrium—Blei.

Na_4Pb_9 aus Natriumenneaplumbidammin. Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·5 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$hkl\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	26·5	13·0	ss	110 α	0·051	0·050
2	29·5	14·5	m	111 β	0·063	0·061
3	32·5	16·0	st	111 α	0·076	0·075
4	33·9	16·7	ss	200 β	0·083	0·081
5	37·6	18·55	sst	200 α	0·101	0·100
6	42·3	20·9	s	210 α	0·127	0·125
7	46·2	22·85	s	211 α	0·151	0·150
8	48·5	24·0	s	220 β	0·165	0·163
9	53·7	26·6	sst	220 α	0·201	0·199
10	57·2	28·35	m	300 α	0·226	0·224
11	63·8	31·65	sst	311 α	0·275	0·274
12	66·9	33·2	m	222 α	0·300	0·299
13	70·1	34·8	ss	320 α	0·326	0·324
14	73·1	36·3	ss	321 α	0·351	0·349
15	77·5	38·5	ss	331 β	0·388	0·386
16	78·8	39·15	s	400 α	0·399	0·399
17	79·7	39·6	s	420 β	0·406	0·407
18	81·7	40·6	ss	410 α	0·424	0·424
19	84·5	42·0	ss	330 α	0·448	0·449
20	87·5	43·5	st	331 α	0·474	0·473
21	89·1	44·3	ss	422 β	0·488	0·488
22	90·4	44·95	st	420 α	0·499	0·498
23	93·3	46·4	ss	421 α	0·524	0·523
24	96·1	47·8	s	332 α	0·549	0·548
25	101·7	50·6	m	422 α	0·597	0·598
26	107·7	53·6	ss	510 α	0·648	0·648
27	110·7	55·1	st	511 α	0·673	0·673
28	115·3	57·4	ss	531 β	0·710	0·712
29	126·9	63·2	s	440 α	0·797	0·798

$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02492\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}875$ Å,

$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}02033\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å; $a = 4{\cdot}871$ Å.

Legierungen mit nur 26·7 Atomproz. Natrium (Tabelle 4) weisen neben den Interferenzen der β-Phase auch noch solche der α-Phase auf, während andererseits bei 34·9 Atomproz. Natrium (Tabelle 8) schon die Linien der γ-Phase ($NaPb$) in Erscheinung treten. Letztere wurden als solche erkannt durch Vergleich mit dem Diagramm einer Legierung mit 49·8 Atomproz. Natrium ($NaPb_{1\cdot01}$). Die γ-Phase hat offensichtlich niedrigere Symmetrie oder einen grossen Elementarkörper; ihre strukturelle Aufklärung ist bis jetzt nicht gelungen.

Tabelle 8. Natrium—Blei.

34·90 Atomproz. Natrium ($Na_4Pb_{7\cdot5}$). Effektiver Kameradurchmesser 57·3 mm. Lochblende 1 mm. Stäbchendicke 0·6 mm. Kupferstrahlung K_α und K_β.

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$hkl\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Bemerkungen
1	19·0	9·2	ss	100 α	0·026	0·025	
2	26·8	13·1	ss	110 α	0·051	0·050	
3	29·5	14·45	s	111 β	0·062	0·061	
4	30·8	15·1	ss	—	0·068	—	γ-Phase
5	32·7	16·05	sst	111 α	0·076	0·075	
6	33·9	16·65	ss	200 β	0·082	0·081	
7	34·8	17·1	ss	—	0·086	—	γ-Phase
8	37·7	18·55	st	200 α	0·101	0·100	
9	39·0	19·2	ss	—	0·108	—	γ-Phase
10	39·6	19·5	ss	—	0·111	—	γ-Phase
11	41·3	20·35	ss	210 α	0·121	0·124	
12	44·4	21·9	ss	—	0·139	—	γ-Phase
13	46·4	22·9	ss	211 α	0·151	0·149	
14	47·3	23·35	ss	—	0·157	—	γ-Phase
15	48·4	23·9	s	220 β	0·164	0·162	
16	53·8	26·6	st	220 α	0·201	0·199	
17	55·3	27·35	ss	—	0·211	—	γ-Phase
18	57·3	28·35	m	300 α	0·225	0·224	
19	60·0	29·7	ss	222 β	0·245	0·244	
20	60·7	30·15	ss	310 α	0·252	0·249	
21	62·7	31·05	ss	—	0·266	—	γ-Phase
22	64·0	31·7	sst	311 α	0·276	0·274	
23	64·9	32·15	ss	—	0·283	—	γ-Phase
24	67·0	33·2	m	222 α	0·300	0·299	
25	67·5	33·45	ss	—	0·304	—	γ-Phase
26	70·1	34·75	ss	320 α	0·325	0·324	
27	73·2	36·3	s	321 α	0·350	0·349	
28	74·8	37·1	ss	—	0·364	—	γ-Phase
29	77·5	38·45	ss	331 β	0·387	0·386	
30	79·0	39·2	ss	400 α	0·399	0·399	
31	79·9	39·65	ss	420 β	0·407	0·406	
32	81·9	40·65	ss	410 α	0·424	0·423	
33	84·8	42·1	ss	330 α	0·449	0·448	
34	87·7	43·55	m	331 α	0·475	0·473	
35	89·2	44·3	ss	422 β	0·488	0·487	
36	90·4	44·9	m	420 α	0·498	0·498	
37	93·3	46·35	ss	421 α	0·524	0·523	
38	96·1	47·75	ss	332 α	0·548	0·548	
39	101·9	50·65	m	422 α	0·598	0·598	

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Nr.	$2r$	ϑ	Intensität	$hkl\frac{\alpha}{\beta}$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Bemerkungen
40	104·2	51·8	ss	—	0·618	—	γ-Phase
41	107·7	53·55	s	510α	0·651	0·648	
42	110·8	55·1	m	511α	0·673	0·673	
43	115·2	57·3	ss	531β	0·708	0·710	
44	116·7	58·05	ss	520α	0·720	0·722	
45	118·0	58·7	ss	442β	0·730	0·731	
46	119·6	59·5	ss	—	0·742	—	γ-Phase
47	126·8	63·1	s	440α	0·795	0·797	
48	129·2	64·3	ss	620β	0·812	0·812	
49	134·3	66·85	ss	530α	0·845	0·847	
50	138·5	68·95	sst	531α	0·871	0·872	
51	142·8	71·1	st	442α	0·895	0·897	

$\sin^2\vartheta_\alpha = 0{\cdot}02493\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $a = 4{\cdot}874$ Å,

$\sin^2\vartheta_\beta = 0{\cdot}02030\,(h^2+k^2+l^2)$; $CuK_\beta = 1{\cdot}389$ Å; $a = 4{\cdot}874$ Å.

Die mit verschiedenen Legierungen erhaltenen Werte für die Gitterkonstante der kubischen β-Phase sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Atomproz. Natrium	Phasen	Gitterkonstante der β-Phase	Bemerkungen
15·3	$\alpha+\beta$	4·883	Getempert
21·1	$\alpha+\beta$	4·872	Abgeschreckt
26·7	$\alpha+\beta$	4·873	„
28·4	β	4·874	„
30·3	β	4·875	„
30·7	β	4·872	Getempert
30·8	β	4·873	Aus Polyplumbidammin
34·9	$\beta+\gamma$	4·874	Abgeschreckt
44·3	$\beta+\gamma$	4·872	„

Der erste Wert für die Gitterkonstante der β-Phase in Tabelle 9 ist aus der Lage von wenigen und sehr schwachen Linien abgeleitet (vgl. Tabelle 3); man kann ihn deshalb nicht für sehr genau ansehen. Lässt man ihn ausser Betracht, so zeigt die Tabelle 9, dass die Gitterkonstante der β-Phase sich längs ihres Homogenitätsgebiets praktisch nicht ändert.

Vielfach wird bei röntgenographischen Untersuchungen aus einem derartigen Befund gefolgert, das Homogenitätsgebiet müsse sehr klein

sein. Es sind aber Fälle von Einlagerungsmischkristallen bekannt, bei denen die Gitterdimensionen sich mit der Zusammensetzung nicht ändern; wir verweisen unter anderem auf die Feststellung von U. Dehlinger und R. Glocker[1]), wonach zwischen Sb_2O_5 und Sb_2O_4 keinerlei Unterschiede röntgenographisch sich bemerkbar machen, auf die Beobachtung von H. Groebler[2]), dass Eisenoxydul bis zu 39% Fe_3O_4 ohne Änderung der Gitterdimensionen aufnehmen kann, auf analoge Ergebnisse von V. M. Goldschmidt und L. Thomassen[3]) bei den Oxyden des Urans, von M. Le Blanc und Möbius[4]) bei den Oxyden des Kobalts usw.[5]).

Wir schätzen auf Grund der Betrachtung stark belichteter Aufnahmen, dass das Homogenitätsgebiet der β-Phase sich maximal von etwa 28 bis 32 Atomproz. Natrium erstreckt.

b) Zahl der Atome im Elementarkörper.

Zur Berechnung der Zahl der Atome im Elementarkörper der β-Phase wurden die Dichten dreier Legierungen mit 30·7, 28·4 und 26·7 Atomproz. Natrium bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10.

Atomproz. *Na*	Mittleres Atomgewicht $A =$	Dichte $d =$	Gitterkonstante $a =$	Atomzahl pro Elementarkörper $n = \frac{a^3 \cdot d}{A \cdot 1{\cdot}650}$
30·7	150·7	8·602	4·872	4·001
28·4	154·9	8·814	4·874	3·993
26·7	158·1	9·005	4·873	3·995

Es ergibt sich also mit grosser Genauigkeit, dass die β-Phase 4 Atome im Elementarkörper enthält. Das aus thermischen Analysen abgeleitete Resultat von C. H. Mathewson, wonach die β-Phase eine Verbindung der Formel Na_2Pb_5 darstellen soll, ist mit diesem Befund nicht zu vereinbaren; der Elementarkörper müsste sonst mindestens 7 Atome enthalten. Weiterhin kann aber auch

[1]) U. Dehlinger u. R. Glocker, Z. anorg. Ch. **165**, 41. 1927. [2]) H. Groebler, Z. Physik **48**, 567. 1928. [3]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Videnskapsselskapets Skr. I, Mat.-Nat. Kl. 1923, Nr. 2. [4]) M. Le Blanc und E. Möbius, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 151. 1929. [5]) Vgl. auch F. G. Hüttig, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **18**, Heft 1. 1924.

keine Verbindung Na_4Pb_9 in der β-Phase existieren, denn dann sollte der Elementarkörper zumindest 13 Atome einschliessen. Wir kommen also auf Grund der röntgenographischen Untersuchung zu dem Resultat, dass weder eine Verbindung Na_2Pb_5, noch ein ammoniakfreies Polyplumbid der Formel Na_4Pb_9 existiert.

Es lässt sich zeigen, dass die β-Phase nach unserem Röntgenbefund überhaupt keine chemische Verbindung enthält. Wenn nämlich der Elementarkörper 4 Atome umfasst, so bestehen höchstens[1]) folgende drei Möglichkeiten für eine Verbindung: $NaPb_3$, $NaPb$ und Na_3Pb bei 25, 50 oder 75 Atomproz. Natrium. Nach Tabelle 9 erstreckt sich aber das Homogenitätsgebiet der β-Phase von mindestens 27 bis höchstens 35 Atomproz. Natrium, denn Legierungen dieser Zusammensetzung gaben bereits Röntgeninterferenzen der benachbarten Phasen. Es fällt somit keine entsprechend der Zahl der Atome im Elementarkörper mögliche Verbindung in das Homogenitätsgebiet, d. h. die β-Phase enthält keine Verbindung.

In diesem Zusammenhang muss betont werden, dass die Aufnahmen der β-Phase auch bei stärkster Belichtung niemals Linien zeigten, die sich der angegebenen quadratischen Form nicht gefügt hätten.

c) Strukturdiskussion.

Aus den Diagrammen in den Tabellen 5 und 6 geht hervor, dass keine systematischen Auslöschungen auftreten; es liegt also die Translationsgruppe Γ_c vor.

Nach der von H. Mark[2]) gegebenen Auslöschungstabelle sind in unserem Falle folgende Raumgruppen möglich:

$$T^1,\ T_h^1,\ T_d^1,\ O^1,\ O_h^1.$$

Die Raumgruppen T^4, T_h^2, T_h^6, T_d^4, O^2, O^6, O^7, O_h^2, O_h^3 und O_h^4 haben zwar auch die Translationsgruppe Γ_c, verlangen aber systematische Auslöschungen, die hier nicht erfüllt sind:

T^4: Auslöschung $(h\,0\,0)$, wenn h ungerade; (100) vorhanden.

T_h^2: Auslöschung $(h\,k\,0)$, wenn $(h+k)$ ungerade; (210) vorhanden.

T_h^6: Auslöschung $(h\,k\,0)$, wenn h ungerade; (210) vorhanden.

T_d^4: Auslöschung (hhl), wenn l ungerade; (100), (441) vorhanden.

O^2: Wie T^4.

[1]) Raumzentrierte oder flächenzentrierte Translationsgruppen würden die Möglichkeiten noch einschränken. [2]) H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 393. Leipzig 1926.

O^6: (h 0 0) erst in vierter Ordnung; (1 0 0), (2 0 0) vorhanden.
O^7: Wie O^6.
O_h^2: Wie T_h^2 und T_d^4.
O_h^3: Wie T_d^4.
O_h^4: Wie T_h^2.

Zur Ausscheidung dieser Raumgruppen sind nur Reflexe herangezogen, die im DEBYE-SCHERRER-Diagramm nicht mit anderen zusammenfallen, wie etwa (3 0 0) und (2 2 1).

Nach Tabelle 52 des MARKschen Werkes stehen für die Lokalisierung der 4 Atome unserer β-Phase folgende Punktlagen in den verbleibenden Raumgruppen zur Verfügung:

In T^1 und T_d^1:

zwei einzählige Lagen ohne Freiheitsgrad mit der Eigensymmetrie T bzw. T_d,

zwei dreizählige Lagen ohne Freiheitsgrad mit der Eigensymmetrie V bzw. V_d,

eine vierzählige Lage mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_3 bzw. C_{3v}.

In T_h^1, O^1, O_h^1:

zwei einzählige Lagen ohne Freiheitsgrad mit der Eigensymmetrie T_h, O oder O_h,

zwei dreizählige Lagen ohne Freiheitsgrad mit der Eigensymmetrie V_h, D_4 oder D_{4h}.

Was zunächst die vierzählige Lage mit einem Parameter in T^1 und T_d^1 betrifft, so würde ihre Realisierung im vorliegenden Falle zu bedeuten haben, dass die 4 Natrium- und Bleiatome des Elementarkörpers statistisch ungeordnet auf die Gitterpunkte verteilt sind, da ja alle Gitterpunkte hier durch die Symmetrieoperationen auseinander hervorgehen müssen. Die β-Phase wäre dann ein vollkommen ungeordneter Mischkristall.

Die Koordinaten dieser vierzähligen Punktlage in T^1 und T_d^1 sind:

Anordnung 1: $u\,u\,u$, $u\,\bar{u}\,\bar{u}$, $\bar{u}\,u\,\bar{u}$, $\bar{u}\,\bar{u}\,u$.

Damit ergibt sich als Strukturamplitude:

$$S_1 = \varphi\,[e^{2\pi i u(h+k+l)} + e^{2\pi i u(h-k-l)} + e^{2\pi i u(-h+k-l)} + e^{2\pi i u(-h-k+l)}]$$

und nach einiger Umformung als Strukturfaktor:

$$S_1^2 = \varphi^2\,[\cos^2 2\pi uh \cos^2 2\pi uk \cos^2 2\pi ul + \sin^2 2\pi uh \sin^2 2\pi uk \sin^2 2\pi ul].$$

Die Koordinaten der ein- und dreizähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad sind in allen übrigen Raumgruppen wie folgt:

Lage I: 0 0 0.

Lage II: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Lage III: $0\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$.

Lage IV: $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$.

Hieraus folgen zwei Möglichkeiten der Anordnung (Lage I + III und I + IV; II + III und II + IV sind damit identisch):

Anordnung 2: 0 0 0; $0\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$.

Anordnung 3: 0 0 0; $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$.

Bezeichnet man den Atomfaktor für die einzählige Lage mit f, den für die dreizählige Lage mit F, so wird die Strukturamplitude für Anordnung 2:

$$S_2 = f + F \cdot [\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l],$$

für Anordnung 3:

$$S_3 = f + F \cdot [\cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(l+h)].$$

Wäre nun die β-Phase eine definierte chemische Verbindung, so bestünde über die Verteilung der beiden Atomsorten *Na* und *Pb* auf die ein- und dreizählige Punktlage kein Zweifel. Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts enthält aber die β-Phase keine einheitliche Verbindung und es müssen deshalb sämtliche Möglichkeiten der Atomverteilung über die ungleichwertigen Punktlagen berücksichtigt werden.

Es gibt drei solche Möglichkeiten:

a) Die Natrium- und Bleiatome sind statistisch ungeordnet auf sämtliche Gitterpunkte verteilt.

b) Die Gitterpunkte (0 0 0) werden vorzugsweise von Natriumatomen und die dreizähligen Lagen in der Hauptsache von Bleiatomen besetzt.

c) Die Natriumatome sind mehr oder weniger vollständig in den dreizähligen Lagen angehäuft, während die Bleiatome so weit als möglich die einzählige Lage bevorzugen.

Die Möglichkeit a) scheidet sofort aus, weil dann[1]) infolge $f = F$:

[1]) Hier und weiterhin wird vorausgesetzt, dass der Röntgenbefund das Schwerpunktsgitter wiedergibt; vgl. H. Ott, Handb. Experimentalphysik (Wien-Harms), Bd. 7, Teil 2, S. 230.

$S_2 = 0$, wenn zwei Indices gerade sind und der dritte ungerade ist; die beobachteten Reflexe (1 0 0), (2 1 0), (3 2 0) usw. dürften also nicht auftreten, oder

$S_3 = 0$, wenn die Indices „gemischt" sind; es müsste flächenzentrierte Translationsgruppe Γ_c' vorliegen, während tatsächlich auch alle Interferenzen mit „gemischten" Indices beobachtet werden.

Es bleiben also die Möglichkeiten b) und c) einer teilweise geordneten Atomverteilung. Legt man der Berechnung eine mittlere Zusammensetzung der β-Phase von 30 Atomproz. Natrium zugrunde, so sind von je 100 Atomen im extremen Fall b) 25 Natriumatome in der einzähligen Lage, während 5 Natrium- und 70 Bleiatome statistisch ungeordnet die dreizählige Lage besetzen. Im extremen Fall c) dagegen nehmen 25 Bleiatome die einzählige Lage ein und ein ungeordnetes Gemisch aus 30 Natrium- und 45 Bleiatomen füllt die dreizähligen Lagen. Auf diese Weise wird die Ordnung in der Verteilung so vollständig wie möglich innerhalb der durch das Mischungsverhältnis beider Atomsorten gegebenen Grenzen. Theoretisch ist zwar nur eine weitgehende Anreicherung einer Atomsorte in den einzähligen Lagen wahrscheinlich, so dass beispielsweise im Fall b) etwas weniger als 25 Natriumatome und dafür auch einige Bleiatome dort sitzen werden, jedoch genügt für die Intensitätsberechnung die Berücksichtigung der beiden extremen Verteilungsarten, weil nur verhältnismässig grobe Intensitätsunterschiede zum Vergleich zulässig sind.

Zur Berechnung der Intensitäten diente die Gleichung:

$$J \text{ proportional } Z \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot S^2 \quad (Z = \text{Flächenhäufigkeit}).$$

Wärmeabfall und Absorption im Stäbchen wurden aus bekannten Gründen nicht rechnerisch berücksichtigt.

Pulveraufnahmen an reinem Blei zeigten nun, dass mit zunehmendem Glanzwinkel ϑ die beobachtete Intensität einen viel geringeren Abfall aufwies, als die mit Hilfe der Modellrechnungen von L. H. Thomas [1]) entsprechend den Ausführungen von W. L. Bragg und J. West [2]) theoretisch abgeleitete. Es rührt dies vielleicht daher, dass die Absorption im Präparat nicht berücksichtigt wurde, die ja besonders die wenig abgelenkten Reflexionen schwächt. Setzt man dagegen an Stelle der wellenmechanischen Atomfaktoren einfach die Ordnungszahlen ein, so ergibt sich bessere Übereinstimmung des gesamten

[1]) L. H. Thomas, Pr. Cambridge Soc. **23**, 5, 542. 1927. [2]) W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 136. 1929.

Ganges der Intensitäten, vermutlich deshalb, weil Absorptionseffekt und Abfall des Atomfaktors in diesem Falle sich zum Teil aufheben. Da unsere Legierung zum grössten Teil aus Blei besteht, so wurden auch hier die Atomfaktoren den Ordnungszahlen gleichgesetzt unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses für jene Punktlagen, die mit Natrium- und Bleiatomen in statistischer Unordnung besetzt sind. Im einzelnen ergeben sich so folgende Atomfaktoren:

Anordnung 1: 30 Atomproz. *Na* + 70 Atomproz. *Pb* ungeordnet; $\varphi = 0{\cdot}3 \cdot 11 + 0{\cdot}7 \cdot 82 = 61$. φ tritt in allen S_1-Werten als konstanter Faktor auf und spielt deshalb für den Gang der Intensitäten keine Rolle.

Anordnung 2b und 3b: 25 Atomproz. *Na* in (0 0 0); $f_b = 11$. 5 Atomproz. *Na* + 70 Atomproz. *Pb* ungeordnet in der dreizähligen Lage; $F_b = \frac{5}{75} \cdot 11 + \frac{70}{75} \cdot 82 = 77$.

Anordnung 2c und 3c: 25 Atomproz. *Pb* in (000); $f_c = 82$. 30 Atomproz. *Na* + 45 Atomproz. *Pb* ungeordnet in der dreizähligen Lage; $F_c = \frac{30}{75} \cdot 11 + \frac{45}{75} \cdot 82 = 54$.

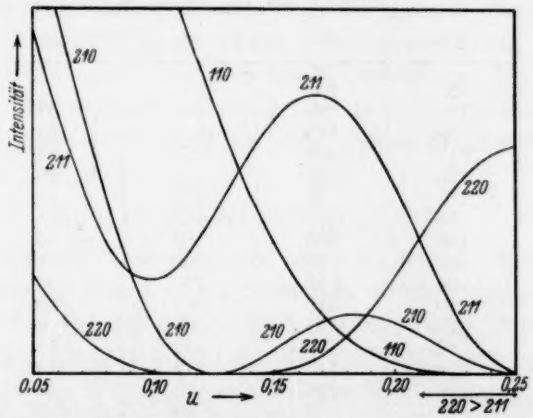


Fig. 4. Berechnete Intensitäten für Anordnung 1 als Funktion des Parameters u.

In Fig. 4 sind für Anordnung 1 die berechneten Intensitäten der Reflexe (1 1 0), (2 1 0), (2 1 1) und (2 2 0) als Funktionen des Parameters u gezeichnet ($0{\cdot}05 \leqq u \leqq 0{\cdot}25$). Auf allen Photogrammen erscheint nun die Linie (2 2 0) viel stärker als der benachbarte (2 1 1)-Reflex. Aus der Figur ergibt sich, dass die Bedingung $J_{220} > J_{211}$ nur erfüllt ist im Wertebereich $0{\cdot}21 < u \leqq 0{\cdot}25$. Für den oberen Grenz-

wert 0·25 dieses Intervalls wird die Intensität aller Linien mit „gemischten" Indices gleich Null, wie an den Beispielen (110), (210) und (211) in der Fig. 4 zu sehen ist; dies bedeutet, dass die Anordnung 1 für den speziellen Fall $u = 0{\cdot}25$ in ein Gitter mit flächenzentrierter Translationsgruppe Γ_c' übergeht. Da jedoch alle Interferenzen mit „gemischten" Indices auftreten, so ist der Parameterwert $u = 0{\cdot}25$ und seine unmittelbare Umgebung auszuschliessen. In dem verbleibenden Intervall $0{\cdot}21 < u < 0{\cdot}25$ ist schliesslich keine befriedigende Wiedergabe des photometrisch bestimmten Intensitätsganges (Tabelle 11, letzte Spalte) möglich. Beispielsweise wurden die Linien (110), (210) und (211) als etwa gleich stark gemessen; die Rechnung ergibt für (110) im Bereich $0{\cdot}21 < u < 0{\cdot}25$ eine Intensität, die nur wenige Prozente der Intensität von (210) und (211) und höchstens einige Promille jener von (2 2 0) beträgt und ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Linien. Die Anordnung 1 kann also ausgeschieden werden, weil sie wenig wahrscheinlich ist.

Tabelle 11.

h k l	Intensität ber. für Anordnung				Photometerausschlag
	2b	2c	3b	3c	
100	362	850	210	37	29
110	194	35	194	35	41
111	935	118	1130	1130	204
200	612	612	612	612	133
210	252	592	142	26	40
211	115	21	115	21	38
220	545	545	545	545	133
300+221	155	365	88	16	28
310	61	11	61	11	27
311	604	76	730	730	152
222	219	219	219	219	62
320	75	177	42	8	20
321	82	15	82	15	24
400	119	119	119	119	31
410+322	126	296	72	13	21
330+411	48	9	48	9	16
331	343	43	415	415	68
420	402	402	402	402	60
421	104	246	49	11	16
332	29	5	29	5	12
422	391	391	391	391	46

Tabelle 11 gibt die berechneten Intensitäten für die Anordnungen 2b, 2c, 3b und 3c und in der letzten Spalte die photometrisch gemessenen Intensitäten. Zur Photometrierung diente das Diagramm einer Legierung mit nahezu 30 Atomproz. Natrium, auf-

genommen mit CuK-Strahlung unter Vorschaltung einer Nickelfolie zwecks Absorption der β-Komponente; Koinzidenzen von α- und β-Linien hätten die Intensitätsberechnung erschwert.

Infolge der rechnerischen Vernachlässigung der Absorption im Präparat, des Wärmeabfalls und der Winkelabhängigkeit des Atomfaktors sollen in Tabelle 11 nur benachbarte Reflexionen hinsichtlich des Ganges ihrer Intensitäten mit der Erfahrung verglichen werden. Der Reflex (1 0 0) wird am besten ganz ausser acht gelassen, weil er durch die Absorption besonders stark geschwächt ist. Interferenzen mit grösserer Ablenkung als (4 2 2) waren auf dem Film deutlich in das $\alpha_1\alpha_2$-Dublett aufgespalten und wurden deshalb nicht mehr zum Vergleich in Tabelle 11 aufgenommen.

Berechnete und gemessene Intensitäten zeigen entgegengesetzten Gang in folgenden Fällen:

Anordnung 2b: (4 0 0) und (4 1 0 + 3 2 2), (3 3 1) und (4 2 0).

Anordnung 2c: (1 1 1) und (2 0 0), (3 1 1) und (2 2 2), (3 2 0) und (3 2 1), (4 0 0) und (4 1 0 + 3 2 2).

Es ergeben sich also nur für Anordnung 2 grobe Widersprüche, während Anordnung 3 in beiden Verteilungsarten qualitativ den beobachteten Intensitätsgang erklärt. Berücksichtigung der atomaren Wirkungsbereiche führt zur gleichen Entscheidung: Im Falle der Anordnung 2 (kantenzentriert) sollte die Gitterkonstante der β-Phase annähernd gleich der Summe der Durchmesser des Natrium- und Bleiatoms sein, also gleich

$$2(r_{Na}+r_{Pb})=2(1{\cdot}86+1{\cdot}74)=7{\cdot}2\text{ Å}.$$

Nach unseren Messungen ist aber $a=4{\cdot}87$ Å. Die Differenz ist so gross, dass die Anordnung 2 daraufhin mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für Anordnung 3 (flächenzentriert) berechnet sich dagegen $a=(r_{Na}+r_{Pb})\cdot\sqrt{2}=5{\cdot}1$ Å, was innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Zwischen den Möglichkeiten 3b und 3c kann nicht mit der gleichen Schärfe entschieden werden. Die Anordnung 3b (Natriumatome in der einzähligen Lage angehäuft) ist aber aus mehreren Gründen wahrscheinlicher als 3c:

Nach Tabelle 11 wird dem gemessenen Intensitätsverhältnis benachbarter Reflexe durch 3b wesentlich besser Rechnung getragen als durch 3c. Die Anordnung 3c würde für alle Interferenzen mit „ungemischten" Indices Intensitäten fordern, die im Vergleich mit

der Beobachtung auffallend hoch sind gegenüber der Stärke benachbarter Linien mit „gemischten" Indices. So ist das Intensitätsverhältnis (2 1 0) : (2 0 0) für 3c etwa 1 : 24, in Wirklichkeit etwa 1 : 3, für 3b rund 1 : 4. Auch bei anderen Linienpaaren lässt sich aus der Tabelle 11 ersehen, dass die Anordnung 3b eine weit bessere Deutung vorstellt und daher grössere Wahrscheinlichkeit beansprucht.

Hierzu kommen noch Argumente, die nicht der röntgenographischen Messung entnommen sind. Ersetzt man nämlich das Natrium in der Legierung durch gewisse Erdalkali- oder Erdmetalle, so entstehen unter geringer Verschiebung des Homogenitätsgebiets intermetallische „Verbindungen" MPb_3 mit Röntgenbildern, die jenem unserer Natrium-Bleiphase ausser ordentlich ähnlich sind und nahezu gleiche Gitterkonstanten ergeben. In diesen Fällen konnte die Grösse des Elementarkörpers durch Schichtlinienaufnahmen kontrolliert werden, und hier sind auch sicherlich die Bleiatome in den dreizähligen Lagen. Über diese Untersuchung wird in einer folgenden Mitteilung gemeinsam mit S. NEUMAYR berichtet werden.

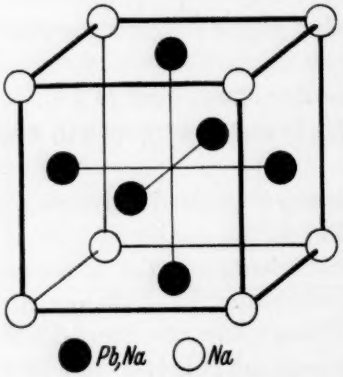


Fig. 5. Gitterstruktur der β-Phase des Systems Natrium—Blei.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die β-Phase des Systems Blei—Natrium auf jeden Fall ein Atomgitter aufweist, und dass die Ergebnisse der röntgenometrischen Messung am besten mit der in Fig. 5 gezeichneten Gitterstruktur zu erklären sind. Der kubische Elementarkörper hat eine Kantenlänge von 4·873 Å; seine Eckpunkte sind von Natriumatomen besetzt, die Flächenmitten werden in der Hauptsache von Bleiatomen eingenommen. Eine vollständige Besetzung der Flächenmitten durch Bleiatome würde einer Zusammensetzung von 25 Atomproz. Natrium entsprechen; da die β-Phase stets etwas natriumreicher ist (Existenzgebiet etwa 28 bis 32 Atomproz. *Na*), so muss ein kleiner Teil der Bleiatome in regelloser Abwechslung durch Natriumatome ersetzt sein. Der Abstand *Na—Pb* in der β-Phase berechnet sich zu 3·45 Å gegenüber einer Summe der Atomradien von 3·60 Å; es ist also eine Kontraktion um 4% eingetreten.

d) Die β-Phase als Mischkristall einer nicht existierenden Verbindung.

Nach einer Definition von A. WESTGREN und G. PHRAGMEN[1]) ist eine kristallisierte chemische Verbindung dadurch gekennzeichnet, dass die im Gitter strukturell gleichwertigen Atome chemisch identisch sind. Im Falle der β-Phase des Systems Natrium—Blei ist die Forderung chemischer Identität bezüglich der Natriumatome in den einzähligen Lagen (0 0 0) erfüllt. Die dreizähligen Punktlagen sind dagegen immer von einem Gemisch von Natrium- und Bleiatomen in regelloser Verteilung besetzt, so dass die β-Phase nicht als „Verbindung" angesprochen werden kann, ein Resultat, das wir schon früher abgeleitet haben. Wären nur Bleiatome in der dreizähligen Lage, so müsste ein solcher Kristall im Sinne der oben gegebenen Definition als „Verbindung" von der Formel $NaPb_3$ angesprochen werden. $NaPb_3$ existiert aber nicht, denn das Homogenitätsgebiet der β-Phase reicht höchstens bis 73 Atomproz. Blei, während $NaPb_3$ 75 Atomproz. verlangen würde. Aus der hypothetischen „Verbindung" $NaPb_3$ lässt sich die β-Phase ableiten durch Einbau von Natriumatomen an Stelle willkürlich herausgegriffener Bleiatome. Eine solche atomare Substitution ist aber nach den Ergebnissen der röntgenographischen Metallforschung gleichbedeutend mit einer Mischkristallbildung. Die β-Phase kann demnach als Mischkristall einer nicht existierenden „Verbindung" $NaPb_3$ aufgefasst werden.

Der Fall, dass eine intermetallische „Verbindung" erst in Form von Mischkristallen existenzfähig wird, steht nicht bei $NaPb_3$ vereinzelt da. Nach A. WESTGREN und G. PHRAGMEN[2]) ist die „Verbindung" $CuZn$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht als solche, sondern nur als Mischkristall mit einigen Prozenten Kupfer beständig.

Die α-Phase des Systems Blei—Natrium entsteht aus dem Blei durch Einbau von Natriumatomen an Stelle willkürlich herausgegriffener Bleiatome. Steigender Natriumgehalt führt zur β-Phase, deren Gitter ebenfalls noch flächenzentrierten Typus hat; die Natriumatome sind darin aber nicht mehr sämtlich in statistischer Unordnung, sondern teilweise geordnet auf die Gitterpunkte verteilt. Der Übergang von der α- zur β-Phase gleicht also dem Auftreten der sogenannten Überstruktur beim Tempern gewisser Mischkristalle,

[1]) A. WESTGREN und G. PHRAGMEN, Phil. Mag. **50**, 313. 1925. ZSIGMONDY-Festschrift, Erg. Bd. Koll. Z. **36**, 86. 1925. [2]) A. WESTGREN und G. PHRAGMEN, Phil. Mag. **50**, 311. 1925.

wie z. B. $CuAu$ oder Cu_3Au[1]). Cu_3Au hat die gleiche Struktur wie unsere β-Phase; in beiden Fällen kennzeichnet sich das Auftreten der geordneten Verteilung im Pulverdiagramm dadurch, dass die Interferenzen mit „gemischten" Indices erscheinen, während die schon im ungeordneten Zustand vorhandenen Reflexe mit „ungemischten" Indices ihre Intensitätsabstufung unverändert beibehalten. Ein Unterschied zwischen unserem Fall und dem des Cu_3Au besteht darin, dass der Übergang bei Cu_3Au homogen erfolgt und bei konstanter Zusammensetzung alle möglichen Ordnungsgrade sich realisieren lassen, während bei der β-Phase die Ordnung sich scheinbar bei jeder Zusammensetzung immer so weit als möglich einstellt und zwischen teilweise geordneter β-Phase und der ungeordneten α-Phase eine Mischungslücke besteht. Tempern bewirkte keine messbare Änderung des Intensitätsverhältnisses der Reflexe der β-Phase. Möglicherweise vollzieht sich die Einstellung der Überstruktur bei $CuAu$ ebenfalls zweiphasig.

7. Die Konstitutionsänderung beim Übergang des Polyplumbids in die Metallphase.

Aus der röntgenometrischen Untersuchung geht hervor, dass die β-Phase ein Atomgitter hat, in dem sich keine komplexen Baugruppen erkennen lassen. Das Ammin des Natriumenneaplumbids verliert also beim Entzug des Ammoniaks seine Salznatur unter Auflösung des anionischen Komplexes. Die Auffassung fester intermetallischer Phasen als Komplexverbindungen verliert damit auch im Falle Natrium—Blei ihre Berechtigung.

Man kann diese Änderung des Bauprinzips in folgender Weise verständlich machen. Aus den früher erörterten Gründen ist anzunehmen, dass das Ammoniak im festen Polyplumbid an das Kation gebunden ist entsprechend der Formulierung:

$$[Na(NH_3)_n]_4^+[Pb_9]^{4-}.$$

---

[1]) Über die Gitterstruktur der Cu-Au-Legierungen vgl. F. Kirchner, Ann. Physik (4) **69**, 59. 1922. P. Scherrer, C. r. Soc. suisse phys., Schaffhausen **1921**. Arch. physiques nat. **3**, 544. 1921. E. C. Bain, Chem. met. Eng. **28**, 21, 65. 1923. H. Lange, Ann. Physik (4) **76**, 445, 475. 1925. C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. Physik (4) **78**, 439. 1925. **82**, 449. 1927. L. Vegard und H. Dale, Z. Krist. **67**, 148. 1928. W. Gorsky, Z. Physik **50**, 64. 1928. M. Le Blanc, K. Richter und E. Schiebold, Ann. Physik (4) **86**, 929. 1928. A. E. van Arkel und J. Basart, Z. Krist. **68**, 475. 1928. G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. Physik (4) **86**, 291. 1928. K. Ohshima und G. Sachs, Z. Physik **63**, 210. 1930. U. Dehlinger und L. Graf, Z. Physik **64**, 359. 1930.

Das Ammoniak umgibt die Natriumionen, vergrössert ihren Radius und verhindert so eine stärkere Annäherung von Kation und Anion. Die polarisierende oder deformierende Wirkung der Natriumionen auf das komplizierte Polyanion wird also durch die Ammoniakmoleküle geschwächt. Sobald aber das Ammoniak entfernt ist, äussert sich der deformierende Einfluss der freien Natriumionen im Abbau dieses Komplexes unter Bildung eines Atomgitters.

Die Erscheinung, dass ein komplexes Ion durch Polarisationseinflüsse seiner Nachbarn zum Zerfall gebracht wird, steht durchaus nicht vereinzelt da und hat zahlreiche Analogien. V. M. GOLDSCHMIDT[1]) hat dies in einer ganzen Reihe röntgenographisch untersuchter Fälle aufgezeigt und als „Kontrapolarisation" bezeichnet. Wir führen aus der grossen Zahl der Beispiele nur einige an:

So sind nach Untersuchungen von T. BARTH[2]) in der Verbindung $CaTiO_3$ die Bausteine Ca^{++} und TiO_3^{--} enthalten; ersetzt man Calcium durch das kleinere und stärker polarisierende Magnesium, so wird der Komplex TiO_3 aufgespalten und es stellt sich als Resultat der Konkurrenz von *Mg* und *Ti* um die Sauerstoffatome eine Struktur ein, in der *Mg* und *Ti* nahezu gleichen Abstand von den nächsten *O*-Atomen haben und die jener des Al_2O_3 sehr ähnlich ist. Solche Übergänge der PEROWSKIT-Typen zu Korund-Ilmenitstrukturen sind von V. M. GOLDSCHMIDT[3]) auch in anderen Fällen nachgewiesen worden. Die „kontrapolarisierende" Wirkung ist manchmal so stark, dass sich ein neuer Komplex um das polarisierende Ion bildet: $Ca^{++}[Al_2O_4]^{--}$ liefert bei Ersatz des *Ca* durch das kleinere *Be* ein Gitter $[BeO_4]^{6-}Al_2^{+++}$. Ferner hat V. M. GOLDSCHMIDT aus der von W. ZACHARIASEN[4]) ermittelten Struktur des Ammoniumfluorids geschlossen, dass eines der vier Protonen des NH_4^+ durch das F^- stärker angezogen wird, so dass sich die Struktur dem Zustand einer Molekülverbindung $NH_3.HF$ nähert; nach P. WULFF und H. K. CAMERON[5]) sind die refraktometrischen Daten damit in Einklang.

Hierher gehört auch die Feststellung von R. SCHWARZ und G. MEYER[6]), wonach Chlorosäuren nicht im wasserfreien Zustand,

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Norske Skr. Vid. Akad., Math.-Nat. Kl. **1926**, Nr. 2, S. 64. Z. Elektrochem. **34**, 459. 1928. [2]) T. BARTH, Norsk Geol. Tidsskr. 8, 201. 1925. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1283. 1927. [4]) W. ZACHARIASEN, Z. physikal. Ch. **127**, 218. 1927. [5]) P. WULFF und H. K. CAMERON, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 347. 1930. [6]) R. SCHWARZ und G. MEYER, Z. anorg. Ch. **166**, 190. 1927.

sondern nur als Hydroxoniumsalze existieren, ferner die bekannte Tatsache, dass die Beständigkeit der Polyhalogenide der Alkalien mit steigendem Kationenradius zunimmt. Wasserfreie Schwermetalljodide lagern im allgemeinen kein Jod an; schwächt man aber die polarisierende Wirkung der Metallkationen durch Anlagerung von Ammoniak, so lassen sich nach F. EPHRAIM und P. MOSIMANN[1]) Polyjodide herstellen, z. B. $Ni(NH_3)_4J_{14}$.

Die letzten Beispiele sind Sonderfälle aus dem umfangreichen Kapitel der „Stabilisierung durch Komplexbildung" und ordnen sich energetisch den allgemeinen Betrachtungen von W. BILTZ[2]) über die „Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen" unter.

Die deformierende Wirkung des ammoniakfreien Natriumions ist also zu gross, als dass Polyanionen des Bleies daneben existieren könnten. Da nun feste Natriumpolysulfide in wasserfreier Form zweifellos existieren, so muss beim Übergang von Schwefel über Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn zum Blei die Komplexstruktur der Natriumverbindungen in die Legierungsstruktur mit Atomgitter umschlagen. Nach Ergebnissen, die später mitgeteilt werden sollen, liegen die Verhältnisse in den Systemen *Na—Sb* und *Na—Bi* ganz wie bei *Na—Pb*.

Hier ist die Frage zu erörtern, ob nicht etwa ein Ersatz des Natriumions durch weniger stark deformierende Kationen die Existenz beispielsweise der Polyplumbidstruktur auch im ammoniakfreien Zustand ermöglicht. Als solche Kationen kämen die der höheren Alkalimetalle in Betracht. Man kann schliesslich in Erwägung ziehen, ob nicht in ammoniakalischer Lösung die Verwendung derartiger Kationen von geringerer Deformationswirkung eine Ausdehnung des Bereichs der polyanionigen Salze über den der flüchtigen Hydride hinaus erlaubt. Mit der experimentellen Bearbeitung solcher Fragen ist zur Zeit Herr H. KAISER im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

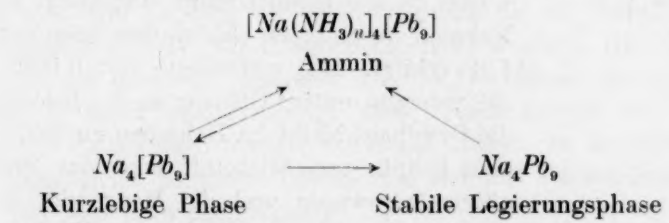
Schliesslich soll noch ein Versuch zur Deutung einer beim Abbau der Ammine des Natriumenneaplumbids und Natriumenneastannids beobachteten Erscheinung gegeben werden. Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgte im Abbau zwar langsam, aber immerhin mit messbarer Geschwindigkeit, während umgekehrt der ammoniakfreie

---

[1]) F. EPHRAIM und P. MOSIMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 385. 1921.

[2]) W. BILTZ, Nachr. Götting. Ges. **1925**. Z. anorg. Ch. **166**, 275. 1927.

Bodenkörper gasförmiges Ammoniak nicht oder vielleicht nur unmessbar langsam aufnahm. Die Geschwindigkeit, mit der das Ammin beim Gleichgewicht dissoziiert, scheint also grösser zu sein wie die Geschwindigkeit der Aufnahme von Ammoniak durch die fertige Metallphase, ein Resultat, das paradox erscheint, wenn nicht die Konstitutionsänderung des Bodenkörpers beim Abbau in Betracht gezogen wird. Man kann sich nämlich vorstellen, dass bei der Dissoziation zunächst eine ammoniakfreie feste Phase entsteht, die nicht sofort die Polyplumbidstruktur verliert, sondern erst nach Ablauf einer geringen Lebensdauer in das Atomgitter umklappt. Während dieser „Verweilzeit" könnten auftreffende Ammoniakmoleküle sofort wieder gebunden werden, nach Übergang in das Atomgitter aber nur sehr langsam. Im Gleichgewicht wäre dann die Geschwindigkeit der Dissoziation des Ammins gleich der Summe der Geschwindigkeiten, mit der die instabile Zwischenphase und die Legierung mit Atomgitter Ammoniak aufnehmen. Ein Teil der reaktionsfähigen Zwischenphase reagiert vielleicht nicht wieder mit Ammoniak innerhalb ihrer Lebensdauer, sondern geht in die stabile Legierung über; dieser dauernde Verlust könnte kompensiert werden durch eine langsame Amminbildung aus dem Atomgitter. Insgesamt liesse sich diese Deutung durch folgendes Schema wiedergeben:



Während der Abfassung dieses Artikels erschien eine interessante Arbeit von Ch. Slonim[1]) aus dem Laboratorium von G. F. Hüttig, in der an Hand vieler Beispiele die Existenz instabiler Zwischenphasen beim Abbau von Amminen, Hydraten, Carbonaten usw. wahrscheinlich gemacht wird. Unser spezieller Fall fügt sich durchaus in den Rahmen der dort gegebenen allgemeinen Betrachtungen.

[1]) Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439. 1930.

8. Beschreibung der Versuche.

a) Herstellung von Natrium-Zinn- und Natrium-Bleilegierungen.

Für die Extraktion mit flüssigem Ammoniak können nur Legierungsproben mit ganz reiner Oberfläche verwendet werden. Die Legierungen mussten deshalb unter Luftausschluss dargestellt und in den Extraktionsapparat eingeführt werden.

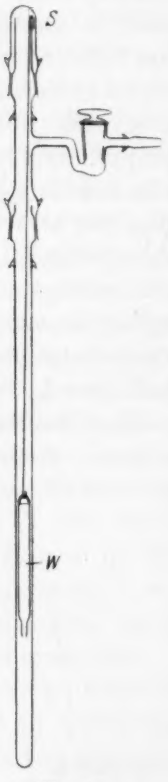


Fig. 6.
Schmelzrohr zur Herstellung von Natrium-Blei- und Natrium-Zinnlegierungen.

Fig. 6 zeigt ein Schmelzrohr, das aus Hartglas hergestellt ist. Es trägt oben ein Dreiwegstück einerseits mit Schliffkappe *S*, andererseits mit einem Hahn, über den die Verbindung zur Vakuumapparatur und Stickstoffleitung hergestellt werden kann (über die Reinigung des Stickstoffs vgl. die 1. Mitteilung). Das Wägeröhrchen *W* wird zunächst mit (unter Benzol geschnittenem) Natrium gefüllt und an einem Draht in das Schmelzrohr eingehängt. Man evakuiert längere Zeit, bis das Benzol entfernt ist, füllt dann mit Stickstoff und führt das Röhrchen rasch in ein gleichfalls mit Stickstoff gefülltes Wägeglas ein. Nach der Wägung wird das Röhrchen mit Natrium wieder in die Schmelzröhre eingehängt und im Vakuum durch einen elektrischen Ofen auf etwa 150° erhitzt. Das verflüssigte Metall läuft durch die verengte untere Öffnung in das Schmelzrohr, die Oxydhaut bleibt im Röhrchen zurück. Unter dem Schutz von Stickstoff wird das Röhrchen abermals gewogen und die Menge des blanken Natriums im Schmelzrohr festgestellt. Man setzt dann zum Natrium unter Stickstoff die berechnete Menge von blankem reinem Blei oder Zinn und erhitzt im Vakuum. Zu Anfang verdampfendes Natrium wird von dem darüber befindlichen Zinn oder Blei gebunden. Sobald alles geschmolzen ist (Überhitzung ist zu vermeiden, damit keine grösseren Natriumverluste eintreten) wird durch Schütteln gemischt und die flüssige Legierung durch rasches Neigen des Schmelzrohres zu einem dünnen Barren längs der Rohrwandung ausgegossen. Ganz geringe Mengen oxydischer Verunreinigungen bleiben dabei am Boden des Schmelzrohres zurück.

Der Metallbarren hat ganz blanke Oberfläche und feines Korn; er lässt sich unschwer vom Glas ablösen und mit einem unter Stickstoff durch *S* eingeführten Eisendraht in kleinere Stücke zerbrechen. Dicke und langsam gekühlte Barren haften meist fest am Glas und zersplittern das Rohr bei der Abkühlung.

Der Natriumgehalt derartig hergestellter Legierungen war zwar immer etwas kleiner als der berechnete, jedoch überstieg die Differenz kanm jemals $^1/_2$%.

b) Analyse der Legierungen.

Sämtliche Legierungen wurden zur Kontrolle analysiert, und zwar meist durch Bestimmung des Natriums. Die im Wägeglas unter Stickstoff abgewogene Probe wurde zu diesem Zweck mit Wasser zersetzt und die entstehende Lauge titriert. Das entstehende Blei oder Zinn musste gleichzeitig durch metallisches Quecksilber gelöst werden, weil sonst die Umsetzung unvollständig blieb. Wir versetzten die Legierungsprobe in einem kleinen Erlenmeyer mit 30 cm³ reinen Quecksilbers, 50 cm³ ausgekochten Wassers und gaben einen spiralig gewundenen Nickeldraht zu, der die Auflösung des Natriums beschleunigte[1]). Die Luft musste ferngehalten werden, da sonst auch Blei oder Zinn in kleiner Menge sich lösten und den Indicatorumschlag beeinträchtigten; der Kolben war zu diesem Zweck durch eine Gummikappe mit zwei Löchern verschlossen, durch die ein Zuleitungsrohr für Stickstoff und die Bürettenspitze gesteckt wurden. Das Ende der Reaktion war daran zu erkennen, dass die Oberfläche des Amalgams vollständig blank und unbewegt blieb. Nach Zusatz von Methylorange wurde schliesslich unter Stickstoff titriert. In der vom Amalgam abgezogenen neutralen Lösung liess sich mit Schwefelwasserstoff kein Blei oder Zinn nachweisen.

c) Extraktion von Natrium-Blei- und Natrium-Zinnlegierungen mit flüssigem Ammoniak.

Zur Darstellung der ammoniakalischen Lösungen des Natriumenneaplumbids Na_4Pb_9 und Natriumenneastannids Na_4Sn_9 dienen Legierungen, deren Gehalt an schwerem Metall etwas grösser ist als jenen Formeln entspricht (vgl. Abschn. 1) und sich zwischen den Grenzen Na_4Pb_{10} und Na_4Pb_{11} bzw. $Na_4Sn_{9\cdot5}$ und Na_4Sn_{10} bewegt.

---

[1]) Ähnlich wie in der elektrolytischen Zelle von J. H. Hildebrand (J. Am. chem. Soc. **29**, 447. 1907).

Die Legierungen wurden aus dem Schmelzrohr unter Stickstoff in ein Extraktionsrohr[1]) nach Fig. 7 eingeführt. In der Einschnürung befindet sich ein englumiges Röhrchen der gezeichneten Form und darüber eine Schicht feiner Glasperlen als Filtermaterial. Das Waschrohr wird vorher durch Einleiten von Stickstoff bei *c* und Erwärmen sorgfältig ausgetrocknet, dann durch *a* mit der Legierung beschickt, bei *a* zur Kapillare verengt und durch einen angeschmolzenen Schliff mit der Vakuumapparatur verbunden. Nach dem Abschmelzen bei *c* wird evakuiert, in den unteren Teil des Waschrohres trockenes Ammoniak (vorher über Natrium verflüssigt) kondensiert und die Kapillare *d* abgeschmolzen. Sobald das Waschrohr Zimmertemperatur angenommen hat, kühlt man die obere Hälfte mittels eines übergeschobenen Kühlmantels durch Leitungswasser, wobei Ammoniak durch das Einsatzröhrchen nach oben destilliert, sich dort wieder verflüssigt und beim Zurücklaufen mit der Legierung in Reaktion tritt.

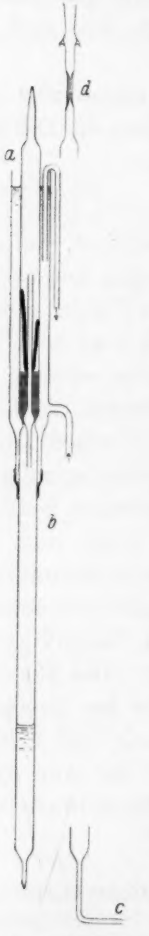


Fig. 7. Extraktion von Natriumlegierungen mit flüssigem Ammoniak.

Legierungen mit reinen Oberflächen färben die Flüssigkeit sofort intensiv olivgrün (Polyplumbid) oder schwarzrot (Polystannid), während solche Proben, die mit nicht ganz reinem Stickstoff in Berührung waren, nur langsam angegriffen werden und zunächst keine Polysalzlösung, sondern nur eine Suspension von metallischem Blei oder Zinn liefern. Watte an Stelle der Glasperlen als Filtermaterial ist unbrauchbar, weil sie offenbar mit den Salzlösungen reagiert unter Bildung von Blei oder Zinn.

Nach 1 bis 2 Tagen ist meist die Extraktion beendet und das Ammoniak läuft farblos von dem zurückbleibenden Zinn oder Blei ab. Man kühlt wieder auf etwa $-70°$, verbindet den Schlauchansatz bei *a* durch einen Schlauch mit der Vakuumapparatur, evakuiert und bricht die vorher angeritzte Kapillare des Waschrohres unter dem

[1]) Vgl. A. Stock und B. Hoffmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 895. 1903. E. Zintl und O. Kohn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 196. 1928.

Schlauch ab. Das Ammoniak lässt man durch ein Manometerventil absieden, evakuiert, füllt mit Stickstoff, schneidet den unteren Ansatz des Waschrohres ab, verbindet dort mit einer Stickstoffleitung und schneidet schliesslich bei *b* ab. Unter dem Schutz des Stickstoffs wird weiter verarbeitet.

Man erhält auf diese Weise ammoniakfreie Legierungsphasen, die sich rückstandslos wieder in flüssigem Ammoniak auflösen. Sie sind ausserordentlich empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit: Die Blei-Natriumlegierung zerfliesst nach kurzer Zeit an der Luft, die Natrium-Zinnlegierung verbrennt bei Luftzutritt unter Funkensprühen.

Zur Analyse wurden gewogene Mengen in dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen mit Hilfe eines in der 1. Mitteilung beschriebenen Geräts, dann mit Wasser und Quecksilber zersetzt und die Lauge titriert (vgl. den vorangehenden Abschn. b). Das Legierungspulver musste zuerst mit trockenem Quecksilber unter Stickstoff amalgamiert werden, weil sonst die Umsetzung zu heftig verlief. Ergebnisse:

Na_4Sn_9: ber. 7·93 %, gef. 7·87 % *Na*,
Na_4Pb_9: ber. 4·70 %, gef. 4·73 % *Na*.

d) Ultramikroskopische Untersuchung ammoniakalischer Polystannid- und Polyplumbidlösungen.

Da uns die ultramikroskopische Prüfung bei tiefer Temperatur zu umständlich erschien, so wurden die Lösungen in abgeschmolzenen Röhren bei Zimmertemperatur untersucht. Fig. 8 zeigt das verwendete Gerät (Durchmesser der Röhren etwa 5 mm). Ein kleines kompaktes Stück der blanken Legierung wurde unter Stickstoff über die Kapillare *b* eingeführt, das Rohr dann bei *a* kapillar verengt und über den Hahn am oberen Ende die Verbindung zur Vakuumapparatur hergestellt. Nach Kondensation von reinem Ammoniak bis zum Knierohr wurde bei *a* abgeschmolzen und durch Neigen des Apparats eine geringe Menge des Polysalzes aus

Fig. 8.
Vorrichtung zur ultramikroskopischen Untersuchung von Lösungen in flüssigem Ammoniak.

der Legierung extrahiert, so dass schliesslich die ganze Flüssigkeit sehr schwach gefärbt erschien. Die ultramikroskopische Prüfung wurde in der starkwandigen Kapillare mit rechteckigem Querschnitt vorgenommen mit Hilfe eines Spaltultramikroskops. Versuche mit Goldsol hatten gezeigt, dass zwar infolge der Unebenheiten der Kapillarwandungen die Beugungsscheibchen zu langen Strichen verzerrt werden, die qualitative Feststellung der Submikronen aber dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Fig. 9. Vorrichtung zur ultramikroskopischen Untersuchung von Natriumlösungen in flüssigem Ammoniak.

Wir fanden in Lösungen von Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 äusserst zahlreiche Submikronen mit lebhafter Brownscher Bewegung. Die zu beiden Seiten der Beobachtungskapillare eingeschmolzenen Platindrähte ermöglichten die Bestimmung der Wanderungsrichtung im elektrischen Feld: Die Submikronen erwiesen sich einwandfrei als negativ geladen.

Für die Untersuchung sehr stark verdünnter Natriumlösungen (konzentriertere sind nicht mehr genügend lichtdurchlässig) fand eine ähnliche Vorrichtung Verwendung (Fig. 9). Das Metall wurde bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum in die Küvette destilliert und der Ansatz mit dem Metallvorrat dann abgeschmolzen. Die Natriumlösungen waren optisch leer.

e) Abbau der Polyplumbid- und Polystannidammine.

Hierzu diente ein nur unwesentlich abgeändertes Tensieudiometer nach G. F. Hüttig[1]), das an unsere Vakuumapparatur angeschlossen war. Die ammoniakfreien Legierungsphasen wurden unter Stickstoff aus den Extraktionsröhren in ein Substanzgefäss nach Fig. 10 eingefüllt und nach gründlichem Evakuieren gewogen. Wir lösten die Substanzproben in einer geringen Menge verflüssigten Ammoniaks und führten den Abbau des Polystannidammins bei 0°, den des Poly-

[1]) G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. **114**, 161. 1920.

plumbidammins bei −40° [automatischer Kryostat[1])] in bekannter Weise durch. Die Resultate sind schon in Fig. 2 und 3 graphisch wiedergegeben.

f) Dichtebestimmung.

Die Bestimmung der Dichte erschmolzener Legierungen erfolgte mit Hilfe des in Fig. 11 gezeichneten Pyknometers unter Verwendung von trockenem Xylol bei 28°. Das lange Ansatzrohr des Pyknometers diente zum Einleiten von Stickstoff bei der Füllung mit blanken Legierungsstücken aus dem Schmelzrohr. Nach dem Eingiessen von Xylol wurde das offene Pyknometer einige Zeit unter Vakuum gesetzt, um Gasblasen am Metall zu entfernen. Die Resultate sind in Tabelle 10 enthalten.

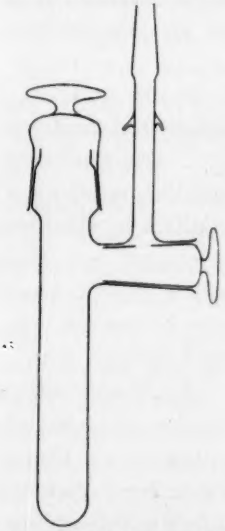


Fig. 10. Wägeglas zum tensimetrischen Abbau der Ammine.

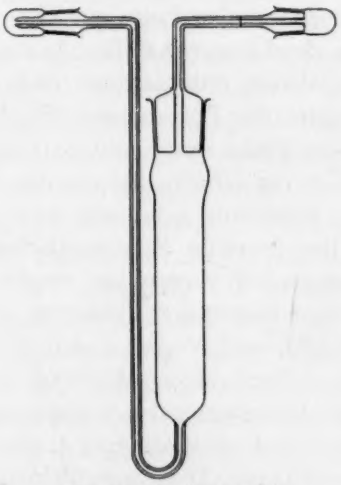


Fig. 11. Pyknometer für luftempfindliche Legierungen.

g) Röntgenographische Untersuchungen.

Die Luftempfindlichkeit aller Präparate erforderte besondere Vorkehrungen bei der röntgenographischen Untersuchung, die in einer gleichzeitig erscheinenden Notiz von E. Zintl, A. Harder und S. Neumayr beschrieben sind. Die verwendeten Kameras waren mit Einrichtung zum Drehen der Pulverpräparate ausgestattet; sie wurden mit reinstem Natriumchlorid ($a = 5{\cdot}626$ Å) und reinstem Silber[2])

[1]) E. Zintl und S. Neumayr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 234. 1930. [2]) Eine Probe reinsten, für Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Silbers verdanken wir Herrn Prof. O. Hönigschmid, München. Über die Darstellung vgl. O. Hönigschmid und R. Sachtleben (Z. anorg. Ch. **178**, 13. 1929).

[$a = 4{\cdot}078$ Å[1])] geeicht. Als Strahlenquelle diente ein Phönixrohr mit Kupferantikathode, das unter Vorschaltung eines MÜLLER-METALIX-Ventils mit 40 Kilovolt und 18 Milliamp. betrieben wurde. Die Glanzwinkel wurden berechnet aus den für die Stäbchendicke korrigierten Abständen der Aussenkanten korrespondierender Linien im Diagramm.

Zusammenfassung.

Durch Extraktion geeigneter Natrium-Blei- oder Natrium-Zinnlegierungen mit flüssigem Ammoniak lassen sich reine Lösungen der salzartigen Verbindungen Natriumenneaplumbid $Na_4Pb_9.xNH_3$ oder Natriumenneastannid $Na_4Sn_9.xNH_3$ in flüssigem Ammoniak präparativ gewinnen. Ein Überschuss des schweren Metalls bleibt in zusammenhängender Form zurück.

Solche Lösungen stellen Ammonosole dar; die ultramikroskopisch nachweisbaren Submikronen sind negativ geladen und bestehen aus Aggregaten der Polyanionen $[Pb_9]^{4-}$ oder $[Sn_9]^{4-}$. Die Auflösung metallischen Bleies durch ammoniakalische Natriumlösung ist als Peptisation zu bezeichnen, bei der das Peptisationsmittel in stöchiometrischem Verhältnis gebunden wird. Durch Umsetzung mit Bleijodid kann das lyophile Polyplumbidsol kontinuierlich in ein lyophobes Bleiammonosol verwandelt werden. Verdünnte Lösungen von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak sind optisch leer.

Na_4Pb_9 und Na_4Sn_9 lassen sich aus ihren ammoniakalischen Lösungen in Form nichtmetallischer Ammine gewinnen, die amorph sind und bei Entfernung des Ammoniaks in Legierungsphasen übergehen. Letztere sind identisch mit erschmolzenen Legierungen gleicher Zusammensetzung. Die Frage, ob in den ammoniakfreien Metallphasen die Komplexstruktur der polyanionigen Salze noch erhalten ist, wird durch röntgenographische Untersuchungen am System Blei—Natrium geprüft.

Metallisches Blei bildet mit wenig Natrium Mischkristalle (α-Phase), die eine Gitterkontraktion ($a = 4{\cdot}932$ Å) gegenüber dem reinen Blei ($a = 4{\cdot}943$ Å) aufweisen, obwohl das Natriumatom grösser ist als das Bleiatom. Die Kontraktion ist die Folge der Polarisation der beiden Atomsorten im Gitter, die eine verstärkte Anziehung bewirkt; hiermit steht die Bleihärtung durch Alkali- und Erdalkalimetalle in Zusammenhang.

Bleilegierungen mit etwa 28 bis 32 Atomproz. Natrium (β-Phase) kristallisieren kubisch mit der Translationsgruppe I_c und der Gitter-

[1]) T. BARTH und G. LUNDE, Z. physikal. Ch. **121**, 78. 1926.

konstante $a = 4{\cdot}873$ Å; der Elementarkörper enthält 4 Atome. Die β-Phase kann daher weder eine Verbindung Na_2Pb_5 enthalten, wie aus dem Zustandsdiagramm hervorzugehen scheint, noch auch eine Verbindung Na_4Pb_9; sie kann überhaupt keine Verbindung enthalten. Die Strukturdiskussion ergibt, dass die Natriumatome die einzählige Lage (0 0 0) einnehmen, während die dreizähligen Lagen $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$ hauptsächlich von Bleiatomen besetzt sind. Die vollständige Besetzung der dreizähligen Punktlagen durch Bleiatome würde einer Verbindung $NaPb_3$ entsprechen mit 25 Atomproz. Natrium; da die β-Phase immer etwas natriumreicher ist, so muss ein kleiner Teil der Bleiatome in regelloser Abwechslung durch Natriumatome ersetzt sein: Die β-Phase ist ein Mischkristall der nichtexistierenden Verbindung $NaPb_3$ mit Natrium. Der Gittertypus des Bleies bleibt in der β-Phase erhalten, es tritt aber beim teilweise geordneten Einbau von Natrium in das Bleigitter eine lineare Kontraktion von 4% ein.

Beim Abbau des salzartigen Natriumenneaplumbidammins $[Na(NH_3)_n]_4^+[Pb_9]^{4-}$ wird der Radius des Kations verkleinert und daher die deformierende Wirkung auf das komplexe Anion verstärkt; es tritt infolgedessen die von V. M. Goldschmidt als „Kontrapolarisation" bezeichnete Aufspaltung des Anions ein, die zur Bildung des Atomgitters der β-Phase führt. Die Auffassung der Alkalimetalllegierungen als Komplexverbindungen wird damit hinfällig. Eine scheinbar „einseitige" Gleichgewichtseinstellung beim Abbau des Polyplumbidammins lässt sich mit der Annahme deuten, dass die Komplexstruktur bei völliger Entfernung des Ammoniaks erst nach Ablauf einer kleinen „Verweilzeit" in das Atomgitter umklappt.

Es werden Methoden beschrieben zur Herstellung von Natrium-Blei- und Natrium-Zinnlegierungen mit blanker Oberfläche und bestimmter Zusammensetzung, zur Analyse dieser Legierungen, zur Extraktion mit flüssigem Ammoniak, zur ultramikroskopischen Untersuchung von Lösungen in flüssigem Ammoniak unter Druck.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft verdanken wir die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit. Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Böhm sprechen wir unseren Dank aus für seine grosse Hilfsbereitschaft bei der Ausführung der röntgenographischen Untersuchungen. Herr Professor v. Hevesy stellte bis zur Vollendung unserer Röntgenapparatur eine Anlage in seinem Institut in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

Über die Herstellung von Debye-Scherrer-Diagrammen luftempfindlicher Legierungen.

Von

E. Zintl, A. Harder und S. Neumayr.

(Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 31.)

Methode zum Pulvern, Tempern und Abfüllen oxydabler oder hygroskopischer Stoffe unter Luftabschluss bei röntgenographischen Untersuchungen.

Wir beschreiben eine Vorrichtung zur Herstellung von Pulverpräparaten luftempfindlicher Legierungen, die sich in einer Reihe von Untersuchungen über die Gitterstruktur von Legierungsphasen der Alkali- und Erdalkalimetalle bewährt hat. Sie kann ebenso gut für die röntgenographische Untersuchung anderer hygroskopischer oder oxydabler Stoffe Verwendung finden.

Bei den genannten Legierungen versagen Hilfsmittel, die man sonst gelegentlich zum Schutz mässig hygroskopischer Präparate vor der Röntgenaufnahme herangezogen hat[1]). Stark absorbierende Substanzen, wie z. B. Natrium-Bleilegierungen zeigen nach minimaler, oft kaum sichtbarer oberflächlicher Zersetzung fast nur mehr die Linien der Zersetzungsprodukte, weil hier die Reflexion lediglich in einer dünnen Oberflächenschicht erfolgt. Solche Präparate müssen deshalb schon bei der Herstellung des Pulvers vollständig vor Luft und Feuchtigkeit geschützt werden.

Zur Aufnahme des Pulvers während der Belichtung dienten Markesche dünnwandige Glaskapillaren (Hanff & Buest, Berlin), meist mit einem Durchmesser bis zu 0·5 mm. Das Pulver wurde darin unter reinem Stickstoff oder Argon eingeschmolzen mit Hilfe der in Fig. 1 gezeichneten Vorrichtung.

Zwei oder drei Markröhrchen M befinden sich in der Schliffkappe A und ragen mit ihrem offenen Ende etwa 2 cm in den engen Schliffkonus S_1 (Normalschliffkonus Nr. 0) hinein. Der Apparat samt

[1]) Vgl. etwa V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII (Skr. Norske Vid. Akad., Math.-Nat. Kl. **1926**, Nr. 2, S. 9).

Markröhrchen wird zunächst mindestens 1 Tag lang durch Hahn H_1 oder H_2 zur Trocknung möglichst hoch evakuiert. Dann füllt man durch H_1 mit gereinigtem Stickstoff, entfernt die Schliffkappe S_4 samt H_2 und schiebt rasch ein möglichst blankes trockenes Stück der Legierung in die Kammer K_1. Während der folgenden Operationen lässt man durch S_4 dauernd einen lebhaften Strom von Stickstoff austreten, so dass keine Luft in den Apparat eindringen kann.

Die Kammern K_1 und K_2 bestehen aus starkwandigem Glas und dienen zum Pulvern der Probe mit Hilfe einer kleinen rotierenden Fräse F, die durch S_4 eingeführt wird. Derartige Fräsen von etwa 5 mm Durchmesser werden für zahnärztliche Zwecke hergestellt; man

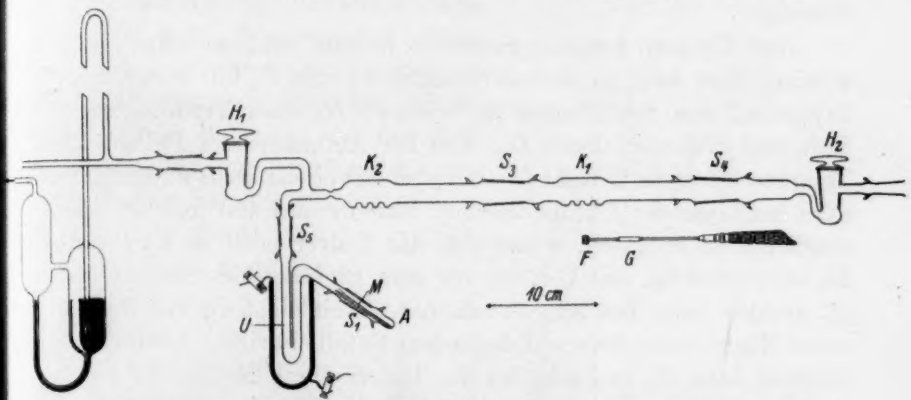


Fig. 1. Vorrichtung zum Pulvern, Tempern und Abfüllen luftempfindlicher Legierungen für DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen.

verlängert ihre Achse mittels Gewinde G auf etwa 12 cm und setzt sie in das Handstück der biegsamen Welle einer zahnärztlichen Bohrmaschine ein.

Zunächst wird die Legierungsprobe in der ersten Kammer K_1 mit der Fräse möglichst vollständig auf allen Seiten von der oberflächlichen Schicht befreit, so dass das Metall blank erscheint. Die Kammer K_1 weist ebenso wie K_2 im Innern eine Reihe von Glaswarzen auf, die durch Eindrücken des erweichten Glases mit einem Kohlestäbchen hergestellt sind und die das Ausgleiten des Metallstückes während der Bearbeitung verhindern sollen.

Man schiebt dann mit einem durch S_4 eingeführten Glasstab das blanke Metallstück durch S_3 in die Kammer K_2, wobei durch Klopfen usw. dafür zu sorgen ist, dass kein Pulver mit nach K_2 gelangt. Die

Kammer K_1 wird hierauf bei S_3 abgenommen und nun mit einer durch S_3 eingeführten Fräse in K_2 eine genügende Menge blanken Pulvers hergestellt; man muss dazu eine neue Fräse benutzen, weil der in K_1 vorher verwendeten Metallpulver anhaftet, das sich inzwischen an der Luft oxydiert hat.

Bei vielen von uns untersuchten Legierungen zeigten die so hergestellten Pulver eine starke Verbreiterung der DEBYE-Linien, hervorgerufen durch Störung des Gitters bei der Bearbeitung[1]). In diesen Fällen war eine genaue Vermessung der Diagramme nicht möglich. Die Gitterstörungen liessen sich aber in allen bis jetzt untersuchten Fällen durch kurzes Tempern des Pulvers bei etwa 250° bis 300° beseitigen.

Das Tempern muss in möglichst hohem Vakuum vorgenommen werden. Man setzt zu diesem Zweck den Hahn H_2 mit seiner Schliffkappe auf den Schliffkonus S_3, schliesst H_2 nach Verdrängung der Luft und evakuiert durch H_1. Das zur Aufnahme des Pulvers beim Tempern dienende U-Rohr U wird jetzt mit einem kleinen elektrischen Ofen bei laufender Pumpe mehrere Stunden auf 400° erhitzt, um es möglichst zu entgasen, wobei sich das Pulver noch in K_2 befindet. Es ist notwendig, das U-Rohr vor dem Einfüllen des Pulvers höher als nachher beim Tempern zu erhitzen, damit nicht die von der Glaswand abgegebenen Gase auf das heisse Metall einwirken können. Man schliesst dann H_1 und schüttet das Pulver durch Neigen des von der Pumpe getrennten Apparats in das U-Rohr, verbindet neuerdings mit der Pumpe und erhitzt das Pulver einige Stunden auf etwa 250°. Dabei muss möglichst scharf evakuiert und der Quecksilberdampf durch Tiefkühlung oder eine mit flüssiger Kalium-Natriumlegierung[2]) beschickte Falle abgehalten werden. Nach dem Erkalten wird wieder von der Pumpe getrennt und das Pulver durch Neigen in die Markröhrchen verteilt. Schliesslich evakuiert man abermals bis H_1, füllt den Apparat mit Stickstoff, dreht in S_5, bis die Markröhrchen horizontal liegen und nimmt die Schliffkappe A ab. Durch S_1 strömt dann Stickstoff dauernd aus und hält die Luft fern. Die Markröhrchen

[1]) Vgl. J. HENGSTENBERG, Metallwirtschaft **9**, 465. 1930 und die dort angegebene Literatur. Ferner A. E. VAN ARKEL, Physica **5**, 208. 1925. A. E. VAN ARKEL und W. G. BURGERS, Z. Physik **48**, 690. 1928. v. GÖLER und G. SACHS, Z. Metallk. **19**, 410. 1927. [2]) A. L. HUGHES und F. E. POINDEXTER, Phil. Mag. (6) **50**, 423. 1925. G. I. FINCH, Nature **119**, 856. 1927. O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN, Z. anorg. Ch. **178**, 9. 1929.

werden mit einer 1 mm hohen Flamme etwa 10 mm über dem Pulver vorsichtig abgeschmolzen; dabei muss das offene Ende der Röhrchen sich noch innerhalb des Schliffkonus S_1 befinden, weil sonst Luft zum Präparat kommen würde. Man hält das Röhrchen mit einer Pinzette, deren Spitzen locker mit Watte umwickelt sind und kittet es sofort mit dem abgeschmolzenen Ende in den Präparatenträger Fig. 2 ein, da die Schmelzstelle gewöhnlich für längere Zeit nicht ganz luftundurchlässig ist. Zum Einkitten dient am besten weisser Vakuumkittlack (Liliendahl & Co., Neudietendorf i. Th.). Am Präparatenträger sitzt ein kleiner, in einem Kugelgelenk drehbarer Metallbecher (3 mm Bohrung), der mit dem Kittlack gefüllt wird; man erhitzt den Becher über der Mikroflamme und steckt das abgeschmolzene Ende des Markröhrchens in den erweichten Lack. Das Röhrchen kann schliesslich mit dem Kugelgelenk genau parallel zur Kameraachse gerichtet werden.

Fig. 2. Präparatenträger.

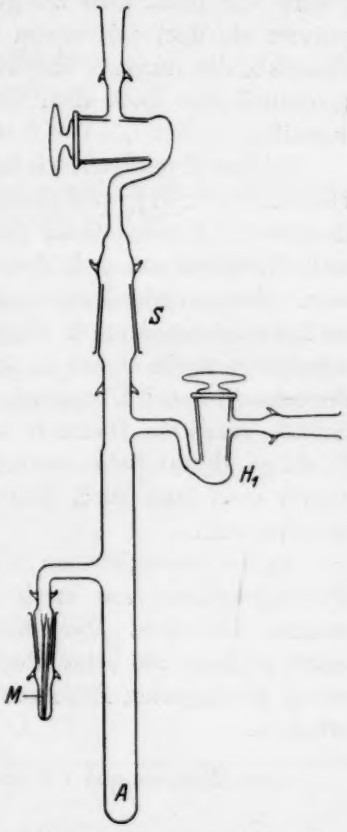


Fig. 3. Vorrichtung zur Herstellung von Pulverpräparaten luftempfindlicher Stoffe für DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen.

Die Röhrchen sind schliesslich noch durch Eintauchen in Wasser bis zur Kittstelle und Abtrocknen mit Watte sorgfältig von äusserlich anhaftendem Material zu befreien, da sonst die Linien der Zersetzungsprodukte auftreten; alkalische Zersetzungsprodukte (wie im Falle von Alkalimetallegierungen) zerstören ausserdem in kurzer Zeit die dünne Glaswand.

Luftempfindliche Stoffe, die sich leicht zu Pulver zerreiben lassen, können mit Hilfe der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung in Markröhrchen abgefüllt werden. Man trocknet zuerst an der Pumpe, füllt

dann durch H_1 mit Stickstoff, entfernt die Schliffkappe S, so dass dort dauernd Stickstoff ausströmt und führt durch S das Ende der zur Darstellung der Substanz dienenden Apparatur ein. Unter dem Schutz des Stickstoffs bringt man die Substanzprobe nach A und pulvert sie dort mit einem langen, unten pistillartig verbreiterten Glasstab, der durch S eingeführt wird. Das Pulver wird schliesslich (eventuell erst nach dem Tempern in A) in die Markröhrchen M verteilt.

Stickstoff reinigten wir in drei grossen Intensivwaschflaschen mit Chromchlorür, in je zwei EMMERLING-Türmen mit Kalilauge und frisch destillierter konzentrierter Schwefelsäure und einem grossen U-Rohr mit Phosphorpentoxyd, das im Sauerstoffstrom sublimiert worden war. Gummiverbindungen sind zu vermeiden, da sie Feuchtigkeit und Schwefelwasserstoff abgeben. Nach dem Phosphorpentoxydrohr schaltet man ein Ventil in die Stickstoffleitung ein (vgl. Fig. 1), aus dem das Gas bei Überdruck entweichen kann. Zum Abdichten der Schliffe muss ein Hahnfett verwendet werden, das möglichst wenig flüchtige Bestandteile enthält[1]). Schliffe, durch die das Substanzpulver geschüttet wird, dürfen natürlich nur in der äusseren Hälfte gefettet sein.

In der beschriebenen Weise lassen sich mit Sicherheit saubere Pulverpräparate von stark hygroskopischen oder oxydablen Substanzen herstellen. Die Füllungsdichte der Markröhrchen ist meist etwas geringer wie beim Einpressen des Pulvers, doch haben wir mit wenig verlängerten Belichtungszeiten immer brauchbare Aufnahmen erhalten.

[1]) Vgl. E. ZINTL und J. GOUBEAU, Z. anorg. Ch. **163**, 302. 1927.

Zur Theorie der linea[r] Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen u[nd] unterkühlter fester Modifikationen.

Von

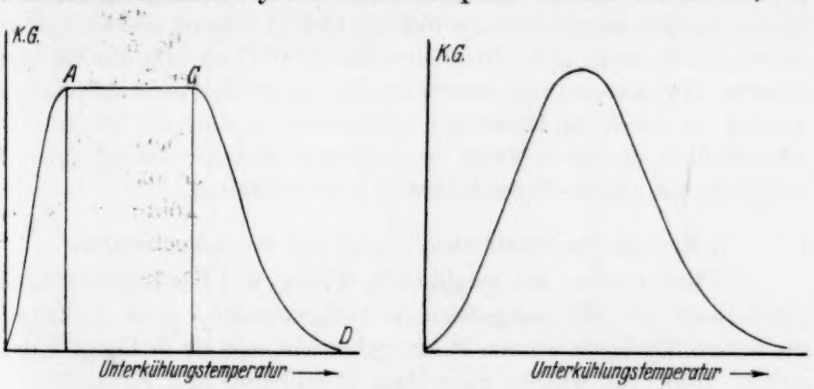
M. Volmer und M. Marder.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 31.)

Es werden zwei theoretische Ansätze für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit entwickelt und mit Messresultaten am Glycerin verglichen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.), das ist die bei der fortschreitenden Kristallisation erfolgende Verschiebung der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase in der Sekunde, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Unterkühlungstemperatur. Trägt man in einem Koordinatensystem diese Temperatur auf der Abszisse, die



a Fig. 1. b

zugehörige K.G. auf der Ordinate ab, so findet man[1]) bei allen untersuchten Substanzen Kurven von einer der beiden Formen in Fig. 1.

In beiden Fällen wächst die K.G. zunächst mit der Unterkühlung, erreicht ein Maximum und fällt wieder ab. Besitzt die K.G. eines Stoffes einen grösseren Wert als 3 bis 4 mm/min, so bildet sich ein Unterkühlungsgebiet aus, in dem die maximale K.G. unabhängig von der Badtemperatur wird (siehe Fig. 1a). Bisher war meist die Aufmerksamkeit auf die K.G. vom Typ *a* gelenkt. Uns erschien es jedoch

[1]) Vgl. TAMMANN, Aggregatzustände. Leipzig 1922. S. 249.

im Hinblick auf den Versuch einer theoretischen Deutung der Erscheinungen vorteilhafter, zunächst solche Fälle ins Auge zu fassen, die der Fig. 1b entsprechen. Als besonderes Beispiel wurde Glycerin gewählt, dessen K.G. im Maximum kaum über 1 mm pro Minute hinausgeht. In diesem Falle ist nämlich die Wärmeentwicklung so langsam, dass praktisch — wie noch besonders geprüft wird — an der Grenze die Badtemperatur erhalten bleibt. Die Diskussion über diesen Punkt kann somit ausgeschaltet werden. Im Gang der Arbeit wurden zuerst die fehlenden, aber für eine theoretische Behandlung nötigen thermischen Daten bestimmt.

Bestimmung der thermischen Daten von Glycerin.

a) Reinigung der Substanz.

Als Ausgangsmaterial wurde das reinste Glycerin von Kahlbaum (D. A. B. 6) benutzt. Dieses wurde einer dreifachen fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Das für die Messungen gebrauchte Glycerin zeigte einen Schmelzpunkt von 18·6° C. GIBSON und GIAUQUE[1]) geben als Schmelzpunkt ihres Glycerins 18·0° C an. Da das Glycerin äusserst hygroskopisch ist, musste es gleich in den Gefässen aufgefangen werden, in denen die Messungen vorgenommen wurden. Die Gefässe wurden nach der Destillation der Substanz und der darauffolgenden Impfung mit einem Glycerinkristall abgeschmolzen.

b) Messung der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme wurde nach der Mischungsmethode vorgenommen. Zum Auffangen des reinen Glycerins wurden Rohre gebraucht, wie sie in Fig. 2, 1 dargestellt sind. Sie wurden nach dem Destillieren und Kristallisieren der Substanz an den verengten Stellen geritzt, abgebrochen und sofort in ein Calorimeter gebracht, das eine bekannte Menge Äther als Wärmeüberträger enthielt. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, dass Glycerin in Äther praktisch unlöslich ist. Das gefüllte Calorimeter wurde auf eine Schüttelmaschine gebracht, und sein Inhalt mittels eines Heizdrahtes um etwa fünf Temperaturgrade erwärmt. Die durch den Heizdraht dem Calorimeter übermittelte Energie wurde mit Präzisionsvolt- und Amperemeter gemessen. Nach Berücksichtigung der durch das Schütteln hervorgerufenen Erwärmung, die in einer

[1]) GIBSON und GIAUQUE, J. Am. chem. Soc. **45**, 93 bis 104. 1923.

Vor- und Nachperiode bestimmt wurde, ergaben sich folgende Werte für die spezifische Wärme des kristallisierten Glycerins zwischen 6° und 11° C:

a) 0·411 cal pro Gramm
b) 0·369 „ „ „
c) 0·388 „ „ „

Mittelwert: 0·389 cal pro Gramm

In der gleichen Versuchsanordnung wurde die Schmelzwärme des Glycerins in bekannter Weise bestimmt. Man erhielt die folgenden Resultate:

a) 48·28 cal pro Gramm
b) 47·52 „ „ „
c) 48·04 „ „ „

Mittelwert: 47·95 cal pro Gramm

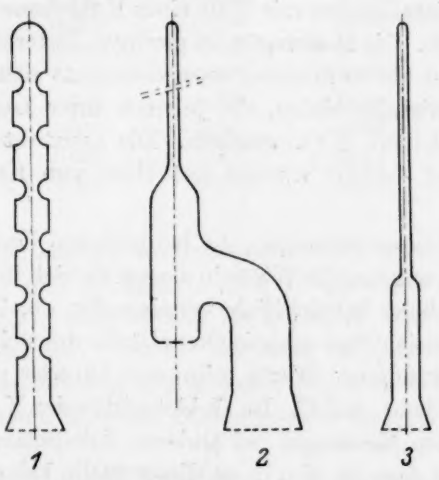


Fig. 2.

Die Schmelzwärme pro Mol beträgt 4414 cal. GIBSON und GIAUQUE fanden 4370 cal.

Die spezifische Wärme des flüssigen Glycerins ist nach mehrfacher Bestimmung 0·579 cal pro Gramm[1]) bei Zimmertemperatur.

[1]) SIMON, Ann. Physik (4) **68**, 241. 1922.

c) Die Temperaturabhängigkeit der K.G. von Glycerin.

1. Die Messung in Abhängigkeit von der Badtemperatur.

Da geringe Verunreinigungen die K.G. eines Stoffes stark beeinflussen, waren besondere Vorsichtsmassregeln notwendig, um das Glycerin während der Messungen auf dem Reinheitsgrade zu erhalten, den es bei der Enddestillation besass. Die Hauptfraktion des Glycerins wurde in Glasrohren aufgefangen. Diese liefen in ein etwa 10 cm langes, verengtes Stück mit einer lichten Weite von 10 bis 12 mm aus. Nach der darauffolgenden Impfung mit einem Glycerinkristall wurde das Rohr etwa 3 cm über dem verengten Teil abgeschmolzen. So befand sich über dem Glycerin ein grösserer Raum, der verhinderte, dass Druckänderungen im Rohr beim Kristallisieren bzw. Schmelzen die K.G. beeinflussten. Man liess die geimpfte Schmelze vollständig auskristallisieren, brachte dann das Glycerin bis auf einen kleinen Teil am unteren Ende des Rohres zum Schmelzen und liess es in einem DEWAR-Gefäss bei bestimmter Temperatur wieder kristallisieren. Nach 1 bis 2 Stunden wurde die fortgeschrittene Kristallisation mit Hilfe eines Kathetometers auf $^1/_{100}$ mm genau festgestellt. Die Messungen bei geringen Unterkühlungen wurden teilweise über 10 bis 20 Stunden ausgedehnt, da sich bei diesen Temperaturen Einkristalle bilden, die je nach ihrer Lage im Rohr eine grössere oder kleinere K.G. anzeigen. Die konstanten Temperaturen zwischen 0° und −50° C wurden mit Hilfe von Kryohydraten hergestellt[1]).

Trotz der Dauermessungen, die bei geringen Unterkühlungen angestellt wurden, weichen die Werte in diesem Gebiet, in welchem gröbere Kristalle entstehen, beträchtlich voneinander ab. In allen übrigen Bereichen zeigte sich eine scharfe Grenzfläche des polykristallinen Materials. Die gefundenen Werte stimmten zumeist gut überein. Das Maximum liegt bei −8·4° C. Im Gebiete fallender K.G. zeigte sich im Gegensatz zu den Messungen bei anderen Substanzen keine spontane Keimbildung, so dass die Kurve an dieser Stelle keine Lücke aufweist. Die nachstehend aufgeführte Tabelle 1 gibt die Werte dreier Substanzröhrchen und verschiedener Destillationen und deren Mittelwerte.

Messungen der K.G. von Glycerin durch TAMMANN und JEUCKEL[2]) ergaben ganz ähnliche Resultate, allerdings war die maximale K.G um 20% kleiner. In den benutzten Rohren mit 6 bis 7 mm lichter Weite

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, S. 620. [2]) TAMMANN und JEUCKEL, Z. anorg. Ch. **193**, 76. 1931.

Tabelle 1.

Badtemperatur in Grad	K.G. in Millimeter pro Minute			
	a	b	c	Mittelwert
17·3	0·00	0·001	0·002	0·001
16·0	0·001	0·003	0·006	0·002
13·0	0·011	0·013	0·019	0·013
11·3	0·021	0·016	0·017	0·021
8·5	0·032	0·031	0·031	0·031
3·0	0·064	0·062	0·064	0·063
0·05	0·084	0·083	0·084	0·084
— 1·2	0·090	0·088	0·090	0·089
— 3·9	0·105	0·105	0·103	0·104
— 5·8	0·114	0·113	0·114	0·113
— 8·4	0·119	0·117	0·118	0·118
— 9·8	0·118	0·116	0·116	0·116
—12·4	0·110	0·107	0·107	0·108
—13·0	0·104	0·104	0·105	0·104
—18·1	0·071	0·070	0·070	0·070
—24·0	0·038	0·036	0·039	0·038
—28·5	0·025	0·027	0·026	0·026
—32·0	0·020	0·020	0·018	0·019
—37·2	0·009	0·001	0·010	0·009
—40·8	0·003	0·005	0·005	0·004
—42·8	0·001	0·0000	0·000	0·000

wird die bei der Kristallisation freiwerdende Schmelzwärme die Grenze zwischen Kristall und Flüssigkeit über die Badtemperatur erwärmen. Die gemessene K.G. wird also in Wirklichkeit einer höher gelegenen Temperatur zugehören. Bei der Messung in dünneren Rohren, bei denen die Wärmeableitung eine grössere ist, wird sich also das Maximum der K.G. nach höheren Temperaturen verschieben.

2. Die Bestimmung in Kapillaren.

Zunächst wurden Versuche in Kapillaren von etwa 0·3 mm lichter Weite angestellt. Ein zu unserer Destillationsapparatur passender Schliff wurde zu einer Kapillare ausgezogen und die Substanz nach der Reinigung hineindestilliert (Fig. 2, 3). Nach der Impfung der Schmelze mit einem Glycerinkristall wurde die Kapillare abgeschmolzen. Die K.G. wurde, wie früher beschrieben ist, gemessen. Die Beobachtungen führten zu folgenden Werten:

c) Die Temperaturabhängigkeit der K.G. von Glycerin.

1. Die Messung in Abhängigkeit von der Badtemperatur.

Da geringe Verunreinigungen die K.G. eines Stoffes stark beeinflussen, waren besondere Vorsichtsmassregeln notwendig, um das Glycerin während der Messungen auf dem Reinheitsgrade zu erhalten, den es bei der Enddestillation besass. Die Hauptfraktion des Glycerins wurde in Glasrohren aufgefangen. Diese liefen in ein etwa 10 cm langes, verengtes Stück mit einer lichten Weite von 10 bis 12 mm aus. Nach der darauffolgenden Impfung mit einem Glycerinkristall wurde das Rohr etwa 3 cm über dem verengten Teil abgeschmolzen. So befand sich über dem Glycerin ein grösserer Raum, der verhinderte, dass Druckänderungen im Rohr beim Kristallisieren bzw. Schmelzen die K.G. beeinflussten. Man liess die geimpfte Schmelze vollständig auskristallisieren, brachte dann das Glycerin bis auf einen kleinen Teil am unteren Ende des Rohres zum Schmelzen und liess es in einem DEWAR-Gefäss bei bestimmter Temperatur wieder kristallisieren. Nach 1 bis 2 Stunden wurde die fortgeschrittene Kristallisation mit Hilfe eines Kathetometers auf $^1/_{100}$ mm genau festgestellt. Die Messungen bei geringen Unterkühlungen wurden teilweise über 10 bis 20 Stunden ausgedehnt, da sich bei diesen Temperaturen Einkristalle bilden, die je nach ihrer Lage im Rohr eine grössere oder kleinere K.G. anzeigen. Die konstanten Temperaturen zwischen 0° und −50° C wurden mit Hilfe von Kryohydraten hergestellt[1]).

Trotz der Dauermessungen, die bei geringen Unterkühlungen angestellt wurden, weichen die Werte in diesem Gebiet, in welchem gröbere Kristalle entstehen, beträchtlich voneinander ab. In allen übrigen Bereichen zeigte sich eine scharfe Grenzfläche des polykristallinen Materials. Die gefundenen Werte stimmten zumeist gut überein. Das Maximum liegt bei −8·4° C. Im Gebiete fallender K.G. zeigte sich im Gegensatz zu den Messungen bei anderen Substanzen keine spontane Keimbildung, so dass die Kurve an dieser Stelle keine Lücke aufweist. Die nachstehend aufgeführte Tabelle 1 gibt die Werte dreier Substanzröhrchen und verschiedener Destillationen und deren Mittelwerte.

Messungen der K.G. von Glycerin durch TAMMANN und JEUCKEL[2]) ergaben ganz ähnliche Resultate, allerdings war die maximale K.G um 20 % kleiner. In den benutzten Rohren mit 6 bis 7 mm lichter Weite

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, S. 620. [2]) TAMMANN und JEUCKEL, Z. anorg. Ch. **193**, 76. 1931.

Tabelle 1.

Badtemperatur in Grad	K.G. in Millimeter pro Minute			
	a	b	c	Mittelwert
17·3	0·00	0·001	0·002	0·001
16·0	0·001	0·003	0·006	0·002
13·0	0·011	0·013	0·019	0·013
11·3	0·021	0·016	0·017	0·021
8·5	0·032	0·031	0·031	0·031
3·0	0·064	0·062	0·064	0·063
0·05	0·084	0·083	0·084	0·084
— 1·2	0·090	0·088	0·090	0·089
— 3·9	0·105	0·105	0·103	0·104
— 5·8	0·114	0·113	0·114	0·113
— 8·4	0·119	0·117	0·118	0·118
— 9·8	0·118	0·116	0·116	0·116
—12·4	0·110	0·107	0·107	0·108
—13·0	0·104	0·104	0·105	0·104
—18·1	0·071	0·070	0·070	0·070
—24·0	0·038	0·036	0·039	0·038
—28·5	0·025	0·027	0·026	0·026
—32·0	0·020	0·020	0·018	0·019
—37·2	0·009	0·001	0·010	0·009
—40·8	0·003	0·005	0·005	0·004
—42·8	0·001	0·0000	0·000	0·000

wird die bei der Kristallisation freiwerdende Schmelzwärme die Grenze zwischen Kristall und Flüssigkeit über die Badtemperatur erwärmen. Die gemessene K.G. wird also in Wirklichkeit einer höher gelegenen Temperatur zugehören. Bei der Messung in dünneren Rohren, bei denen die Wärmeableitung eine grössere ist, wird sich also das Maximum der K.G. nach höheren Temperaturen verschieben.

2. Die Bestimmung in Kapillaren.

Zunächst wurden Versuche in Kapillaren von etwa 0·3 mm lichter Weite angestellt. Ein zu unserer Destillationsapparatur passender Schliff wurde zu einer Kapillare ausgezogen und die Substanz nach der Reinigung hineindestilliert (Fig. 2, 3). Nach der Impfung der Schmelze mit einem Glycerinkristall wurde die Kapillare abgeschmolzen. Die K.G. wurde, wie früher beschrieben ist, gemessen. Die Beobachtungen führten zu folgenden Werten:

Tabelle 2.

Badtemperatur in Grad	K.G. in Millimeter pro Minute			
	Rohr			Mittelwert
	a	b	c	
18·3	0·000	0·000	0·000	0·000
17·7	0·001	0·001	0·000	0·001
17·3	0·003	0·000	0·001	0·001
16·4	0·003	0·005	0·002	0·003
16·0	0·004	0·003	0·001	0·003
15·0	0·004	0·007	0·005	0·005
14·3	0·007	0·005	0·007	0·006
14·0	0·010	0·010	0·007	0·009
12·6	0·015	0·014	0·011	0·013
11·0	0·016	0·015	0·017	0·016
8·9	0·027	0·023	0·021	0·024
5·8	0·038	0·040	0·039	0·039
3·2	0·059	0·059	0·056	0·058
2·25	0·065	0·068	0·062	0·065
0·7	0·075	0·075	0·074	0·075
0·0	0·079	0·079	0·080	0·079
— 1·5	0·086	0·090	0·087	0·088
— 2·8	0·095	0·094	0·091	0·093
— 3·5	0·097	0·101	0·099	0·099
— 5·0	0·101	0·108	0·111	0·107
— 6·7	0·106	0·108	0·109	0·108
— 7·9	0·103	0·105	0·102	0·103
— 8·4	0·102	0·102	0·102	0·102
—10·0	0·091	0·092	0·091	0·091
—11·5	0·081	0·081	0·079	0·081
—14·5	0·067	0·070	0·070	0·069
—15·6	0·062	0·062	0·062	0·062
—16·9	0·055	0·055	0·056	0·055
—19·2	0·048	0·047	0·048	0·047
—23·3	0·037	0·034	0·034	0·035
—27·8	0·027	0·027	0·025	0·026
—31·8	0·016	0·015	0·016	0·016
—34·5	0·012	0·013	0·011	0·012
—38·6	0·006	0·004	0·002	0·004
—45·0	0·000	0·000	0·000	0·000

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass das Maximum der K.G. in den Kapillarmessungen, wie erwartet, bei etwas höheren Temperaturgraden liegt.

3. Grenztemperaturmessungen.

Wie nahe die Badtemperatur der Temperatur der Grenze liegt, lässt sich mittels der von POLLATSCHEK[1]) angegebenen Methode nachprüfen.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **142**, 289. 1929.

Man lässt die Grenze einer auskristallisierenden Schmelze über die Lötstelle eines Thermoelementes wandern und registriert den Ausschlag eines angeschlossenen, empfindlichen Galvanometers. Benutzt man in einem Koordinatensystem die Logarithmen der gefundenen, aus den Galvanometerausschlägen berechneten Temperaturen als Ordinaten, die Entfernungen von der Grenze als Abszissen, so erhält man zwei Geraden, die nach der von R. BECKER[1]) entwickelten Theorie in ihrem Schnittpunkte die wahre Temperatur der Grenze anzeigen.

Fig. 2, *2* bringt die Form der Rohre, in denen die Messungen für Glycerin vorgenommen wurden. Sie besassen einen Durchmesser von etwa 2 mm, einen Ansatz mit Normalschliff zum Beschicken mit Substanz, der nach der Destillation und darauffolgender Impfung der Substanz abgeschmolzen wurde, und zwei Öffnungen am oberen Teil, durch die die beiden Drähte des Thermoelementes geleitet werden. Dieses wurde am unteren Ende des Rohres über ein angeschmolzenes Glasstäbchen gezogen. Nach der Einführung des Thermoelementes wurden die beiden Öffnungen mit Picein dicht verschlossen. Als Thermoelement wurde Kupfer-Konstantan gewählt. Eine Lötstelle des Elementes befand sich im Messrohr innerhalb des Glycerins, die zweite im umgebenden Bad. Die Drahtenden waren mit einem Seitengalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-7} Amp. bei 80 Ohm Widerstand) verbunden. Es wurden zehn Messungen mit verschiedenen Rohren und Thermoelementen angestellt.

Der höchste gemessene Temperaturunterschied zwischen Grenz- und der Badtemperatur betrug 0·12° C.

Da die Weite der Kapillaren, in denen die in Tabelle 2 angegebenen Messungen ausgeführt werden, nur etwa den siebenten Teil der hier benutzten Rohre beträgt, so kann die Differenz zwischen Grenz- und Badtemperatur völlig vernachlässigt werden.

Versuche zur theoretischen Deutung der Temperaturabhängigkeit der K.G.

I. Ansatz.

Der nächstliegende theoretische Ansatz ist folgender: Wir denken uns die feste und die flüssige Phase durch eine Dampfschicht voneinander getrennt; das ganze System sei auf konstanter Temperatur

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **142**, 289. 1929.

unter dem Schmelzpunkt, und die Wärmeableitung so gut bzw. die Vorgänge so langsam, dass die Temperaturkonstanz stets erhalten bleibt. Die Zahl der aus dem festen Verbande austretenden Molekeln ist dann sekundlich pro Quadratzentimeter:

$$\beta_1 = b_1 \cdot e^{-\frac{L_{fest}}{RT}};$$

während aus der Flüssigkeit Moleküle sekundlich austreten:

$$\beta_2 = b_2 \cdot e^{-\frac{L_{flüss}}{RT}}.$$

Die Differenz von β_2 und β_1 ergibt die Zahl der in die feste Phase übertretenden Molekeln, ebenfalls pro Quadratzentimeter und Sekunde. Denken wir uns den Gasraum stetig verkleinert, bis die beiden Phasen in direkter Berührung miteinander stehen, so werden die Grössen L_{fest} und $L_{flüss}$, die gewissermassen die Aktivierungswärmen vorstellen, im letzten Augenblick abfallen. Man ist zunächst geneigt, $L_{flüss}$ gleich Null und damit L_{fest} gleich der Schmelzwärme zu setzen; denn nach unserer Auffassung von dem flüssigen Zustand scheint eine Aktivierung beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand keinen zwingenden Grund zu haben. Gegen diese gefühlsmässige Einstellung spricht aber sowohl der ungemein schnelle Abfall der K.G.-Kurve bei tiefen Temperaturen als auch die Analogie der K.G.-Vorgänge mit den Erscheinungen, die man bei einer Modifikationsänderung beobachtet. Stellt man nämlich die Umwandlungsgeschwindigkeit (U.G.) einer Modifikation in eine andere in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so gelangt man zu eben denselben Kurven, als wenn man die K.G. in Abhängigkeit von der Unterkühlungstemperatur aufträgt.

In Fig. 3 ist zum Vergleich eine solche U.G.-Kurve, und zwar die für die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel dargestellt. Die Kurve ist einer Arbeit von Gernez[1]) entnommen und eignet sich für einen Vergleich mit der K.G.-Kurve von Glycerin (Fig. 4, gestrichelt) besonders gut, weil die U.G. von β- in α-Schwefel in derselben Grössenordnung liegt, wie die K.G. von Glycerin. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist so frappant, dass sie kaum einen Zweifel über die Gleichheit der zugrunde liegenden Vorgänge aufkommen lässt.

Die U.G. aber muss durch die Annahme eines Aktivierungszustandes erklärt werden; denn neben dem Verlauf der U.G.-Kurve

[1]) Gernez, C. r. **100**, 1343, 1382. 1884.

(steiler Abfall) fordert schon die Vorstellung des Umwandlungsvorganges einen energiereicheren Zwischenzustand, da jedes Molekül, das eine Umwandlung erleidet, sich zunächst aus dem Gitter der instabilen Modifikation loslösen muss[1]).

Aus der Analogie in den beobachtbaren Erscheinungen der K.G. und U.G. entnehmen wir die Berechtigung, eine Übereinstimmung in den Molekularvorgängen vorauszusetzen. Wir nehmen daher an, dass die Bindungen, die in einer Schmelze zwischen den Molekeln bestehen, so stark sind, dass nur der energetisch zur Lösung aus dem Verbande befähigte Teil der Molekeln für den Übertritt ins Gitter in Frage kommt.

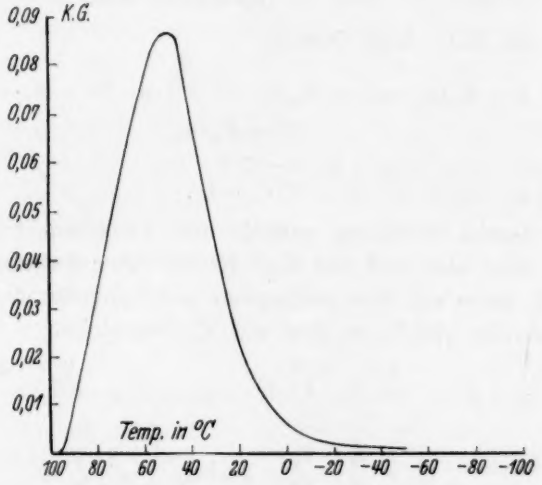


Fig. 3.

Zurückkommend auf unseren Ansatz setzen wir in dem Augenblick des Verschwindens der gedachten Dampfphase statt $L_{\text{flüss}}$ eine Wärmegrösse Q_2, das ist die Übergangswärme aus der Flüssigkeit in die Kapillarphase. Die Gleichungen:

$$\beta_1 = b_1 \cdot e^{-\frac{L_{\text{Dampf}}}{RT}} \quad \text{und} \quad \beta_2 = b_2 \cdot e^{-\frac{L_{\text{flüss}}}{RT}}$$

gehen über in:

$$\alpha_1 = a_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}}; \qquad \alpha_2 = a_2 \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT}}.$$

Darin ist $Q_1 = Q_s + Q_2$, wenn Q_s die Schmelzwärme darstellt. Die Zahl der in das feste Gitter wirklich aufgenommenen Molekeln wird

[1]) Vgl. P. Becker, Z. techn. Phys. 11, 597. 1926.

gleich der Differenz von a_2 und a_1. Diese Zahl ist direkt proportional der K.G. selbst:

$$v = K_0 \cdot (a_2 - a_1).$$

Betrachtet man die Verhältnisse beim Schmelzpunkt T_s, so lässt sich, da a_1 gleich a_2 wird, eine der beiden Konstanten a_1 und a_2, die in den Gleichungen für a_1 und a_2 auftreten, eliminieren:

$$a_2 \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT_s}} = a_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT_s}};$$

$$a_2 = a_1 \cdot e^{\frac{Q_2 - Q_1}{RT_s}};$$

$$a_2 = a_1 \cdot e^{-\frac{Q_s}{RT_s}}.$$

Für die K.G. folgt daraus:

$$v = K_0(a_2 - a_1) = K_0\left(a_1 \cdot e^{-\frac{Q_s}{RT_s}} \cdot e^{-\frac{Q_2}{RT}} - a_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}}\right);$$

$$K = K_0 \cdot a_1;$$

$$v = K \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} \cdot \left(e^{\frac{Q_s \cdot (T_s - T)}{RTT_s}} - 1\right). \tag{1}$$

Die letzte Gleichung enthält drei Unbekannte: v, K und Q_1. Sondert man aber auf der K.G.-Kurve einer Substanz zwei gleiche Werte, je einen auf dem steigenden und fallenden Ast aus und setzt diese einander gleich, so lässt sich Q_1 berechnen:

$$v_1 = v_2 = K \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT_1}} \cdot \left(e^{\frac{Q_s(T_s - T_1)}{RT_1T_s}} - 1\right) = K \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT_2}} \cdot \left(e^{\frac{Q_s \cdot (T_s - T_2)}{RT_2T_s}} - 1\right);$$

$$Q_1 = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}, \quad 2{\cdot}3 \log \frac{e^{\frac{Q_s(T_s - T_2)}{RT_2T_s}} - 1}{e^{\frac{Q_s(T_s - T_1)}{RT_1T_s}} - 1}. \tag{2}$$

Aus der Kenntnis von Q_1 folgt die Berechnung der Konstanten K:

$$K = \frac{v}{e^{-\frac{Q_1}{RT_1}}\left(e^{\frac{Q_s(T_s - T_1)}{RT_1T_s}} - 1\right)}. \tag{3}$$

Damit sind alle Unbekannten in der Gleichung von v bestimmt. Statt des Verhältnisses $v_1 = v_2$ lässt sich zur Bestimmung von Q_1 jedes andere Verhältnis $v_1 = x \cdot v_2$ einführen. Kennt man also zwei K.G.-Werte einer Substanz und die ihnen zugehörigen Grenztemperaturen, so lassen sich alle übrigen K.G.-Werte berechnen.

In der experimentellen K.G.-Kurve von Glycerin (gestrichelte Kurve in Fig. 4) wurden nun in drei verschiedenen Höhen der Ordinate Parallelen zur Abszisse gelegt. Dadurch wurden je zwei Grenz-

temperaturen auf der Kurve ausgewählt, bei denen dieselbe K.G. herrscht. Setzt man diese Temperaturen in die Gleichungen (2) und (3), so lassen sich diese Grössen bestimmen. In Tabelle 3 sind die Werte von Q_1 und K aufgestellt, die sich bei den angegebenen Grenztemperaturen errechnet haben.

Tabelle 3. Bestimmung von Q_1 und K.

T_1	T_2	K.G.	Q_1	log K
269·0	264·6	0·102	8631	6·06
273·4	260·6	0·077	8805	6·10
277·7	253·4	0·046	8738	5·86

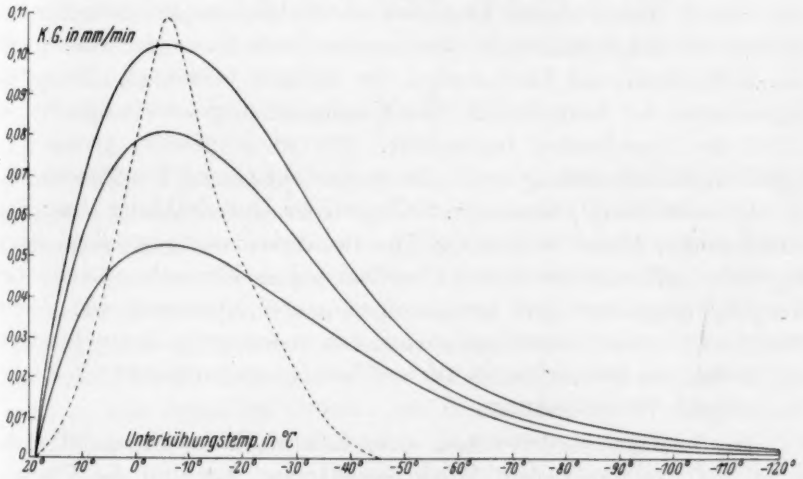


Fig. 4.

Aus den in einer Wagerechten gelegenen, einander zugehörigen Werten von Q_1 und K (Tabelle 3) lässt sich je eine theoretische K.G.-Kurve ableiten, indem man diese Grössen in die Gleichung (1) einsetzt und T variiert. Es ergeben sich mithin drei theoretische Kurven, die sämtlich mit der empirischen K.G.-Kurve zusammenfallen müssten, wenn die aufgestellte Theorie richtig wäre. Inwieweit dies zutrifft, zeigen die errechneten Kurven in Fig. 4. (Empirische Kurve gestrichelt.)

Auch durch die Wahl anderer Aktivierungswärmen als die berechneten wird keine grössere Annäherung an die empirische K.G.-Kurve erzielt.

Es ergibt sich also, dass der im vorangegangenen entwickelte nächstliegende Ansatz mit der Erfahrung in keiner Weise in Einklang zu bringen ist.

II. Ansatz.

Im folgenden soll ein grundsätzlich anderer Weg beschritten werden. Die Voraussetzung dazu ist:

Die K.G. wird nicht allein durch die Zahl der möglichen Molekülübergänge bestimmt, sondern sie wird durch die Häufigkeit begrenzt, mit der die Bildung einer neuen Netzebene erfolgt. Die Berechtigung zu dieser Voraussetzung geben neue, demnächst mitzuteilende Versuchsergebnisse von SCHULZE. Danach findet die Kondensation von wenig übersättigten Dämpfen an Kristallen des betreffenden Stoffes viel langsamer statt, als man theoretisch aus der Häufigkeit des Auftreffens und Verdampfens der Molekel berechnet. Beispielsweise wurde bei Jodkristallen eine Kondensationsgeschwindigkeit von 0·5% der berechneten beobachtet. Die so ermittelte, grosse Geschwindigkeitshemmung wurde im voraus auf Grund der Theorie des Kristallwachstums[1]) vermutet. Bei geringer Unterkühlung einer sich umsetzenden Phase fordert die Theorie, dass das Auswachsen einer begonnenen Netzebene an der Oberfläche eines Kristalls ein schneller Vorgang gegenüber der Anlage einer neuen Netzebene ist. Diese Forderung wurde neuerdings auch durch energetische Betrachtungen am Modell des Steinsalzkristalles von KOSSEL und STRANSKY[2]) in einleuchtender Weise gestützt.

Das beobachtbare Wachsen eines Kristalls kann nur stattfinden, wenn auf den natürlichen Wachstumsflächen, das sind die Flächen kleinster K.G., neue Netzebenen gebildet werden. Da dieser Vorgang bei geringen Unterkühlungen der seltenste ist, so bestimmt er in erster Annäherung die Geschwindigkeit allein, und zwar um so genauer, je geringer die Unterkühlung ist. Die Häufigkeit der Entstehung neuer Netzebenen ist von VOLMER und WEBER[1]) zuerst angegeben und im Anschluss daran von BRANDES[3]) zuerst benutzt worden. Danach ergibt sich die Wachstumsgeschwindigkeit für eine Richtung, die von einer natürlichen Wachstumsfläche begrenzt wird, zu:

$$v = \alpha \cdot C \cdot e^{-\frac{W}{KT}}, \tag{4}$$

[1]) VOLMER und WEBER, Z. physikal. Ch. **119**, 298. 1926. [2]) KOSSEL in Leipziger Vorträge 1928, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928, S. 17. STRANSKY, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928. [3]) BRANDES, Z. physikal. Ch. **126**, 196. 1927.

wobei a die pro Flächeneinheit sekundlich aus der übersättigten Phase zur Verfügung stehenden Bausteine — bei übersättigten Dämpfen also einfach die Stosszahl, im vorliegenden Falle die Zahl der aktiven Molekeln — bedeutet. C ist eine für jede Wachstumsfläche wenig verschiedene, in erster Annäherung temperaturunabhängige Grösse. W ist die Keimbildungsarbeit. Sie kann für nicht zu kleine Netzebenenkeime durch die spezifische freie Energie ϱ_1 der Begrenzungslinien ausgedrückt werden, und zwar ist $W = \Sigma \frac{l_1 \varrho_1}{2}$; wobei l_1 die Länge einer Begrenzungslinie mit der zugehörigen Randspannung ϱ_1 ist. Der Einfachheit halber werden wir mit kreisförmigen Keimen vom Radius r und einer mittleren Randspannung ϱ rechnen. In diesem Falle wird $W = \pi \cdot \varrho \cdot r$. Die Grösse von r ist durch den Übersättigungsgrad gegeben gemäss der Abhängigkeit

$$\psi_2 - \psi_1 = \frac{\varrho_1}{r} \cdot F, \tag{5}$$

wobei F die Flächengrösse darstellt, die ein Mol der betreffenden Substanz in einer einmolekularen Schicht in der Anordnung der betreffenden Netzebene einnimmt. ψ_2 ist das thermodynamische Potential des Netzebenenkeimes, ψ_1 das des Kristalles selbst. Die Aufnahmewahrscheinlichkeit wird gerade gleich der Abgabewahrscheinlichkeit, wenn ψ_2 gleich ψ_2', dem thermodynamischen Potential der übersättigten Phase, ist. Ist dieses durch den Grad der Unterkühlung vorgeschrieben, so ist ψ_2 und damit die Grösse r des Keimes bestimmt. Dadurch ist auch W gegeben. Mit wachsender Übersättigung nimmt r und dadurch auch W stark ab. Die Gültigkeit der benutzten Gesetze ist auf Keimgrössen beschränkt, die gross gegen die Dimensionen eines einzelnen Bausteines sind. Deshalb ist die Überlegung nur für geringe Übersättigungen oder Unterkühlungen streng gültig. Wenn wir im folgenden über diesen Bereich hinausgehen, so sind wir uns bewusst, dass die Rechnungen nur orientierenden Wert haben können. Diese Einschränkung gilt schon für das Einzelkristallwachstum. Wir werden aber noch weitergehen und die Kristallisation im Rohr behandeln, als sei sie ein Einkristallwachstum. Der Fehler, den wir damit machen, ist vielleicht nicht so gross, wie es scheinen mag. Denn die Beobachtung der sichtbaren Grenze bei der Kristallisation von Glycerin liess erkennen, dass die sich bildenden Einkristalle mit wachsender Unterkühlung zwar immer kleiner werden, aber noch hinter dem Maximum der K.G. einen Durchmesser von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} cm

haben. Das will besagen, dass in diesen und allen schwächeren Unterkühlungsgebieten das Kristallwachstum wenigstens 10^{+3} Molekelschichten hindurch regulär verläuft, ehe ein neuer, nicht richtig zur Unterlage orientierter Netzebenenkeim entsteht.

Ferner nehmen wir auf die Orientierung der Kristalle keine besondere Rücksicht; die benutzten Grössen sind also Mittelwerte, wobei vorausgesetzt ist, dass für die vorkommenden Wachstumsflächen die oben bezeichneten Faktoren von der gleichen Grössenordnung sind.

Ein weiterer Fehler liegt darin, dass wir die Wachstumsgeschwindigkeit proportional der Bildungshäufigkeit neuer Netzebenen setzen. Das hätte zur Voraussetzung, dass jede Netzebene in der ganzen Breite des Rohres ausgebaut würde, bevor eine neue entsteht. Das ist aber sicher unrichtig, und zwar wird mit steigender Unterkühlung die Grösse, die eine Netzebene im Mittel durch Wachsen erreicht, stetig abnehmen. In der Rechnung ist dies nicht berücksichtigt, so dass man eine Abweichung erwarten muss, deren Sinn man voraussagen kann: Die Wachstumsgeschwindigkeit muss langsamer anwachsen als die Keimbildungshäufigkeit. In Gleichung (5) lässt sich im Falle der Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze setzen:

$$\psi_2 - \psi_1 = RT \ln \frac{p_{\text{flüss}}}{p_{\text{fest}}}, \tag{6}$$

wobei $p_{\text{flüss}}$ und p_{fest} die Dampfdrucke der flüssigen und der festen Phase bedeuten. Für den in Betracht kommenden kleinen Temperaturbereich gilt:

$$\ln \frac{p_{\text{flüss}}}{p_{\text{fest}}} = \frac{Q_s}{RT} - \frac{Q_s}{RT_s} = \frac{Q_s \cdot (T_s - T)}{RTT_s}. \tag{7}$$

Durch Kombination mit (5), (6) und (7) folgt

$$\frac{\varrho \cdot F}{r} = \frac{Q_s \cdot (T_s - T)}{T_s}; \quad r = \frac{\varrho \cdot F \cdot T_s}{Q_s (T_s - T)};$$

Setzen wir diesen Ausdruck für r in $W = \pi \varrho r$ so erhalten wir:

$$W = \frac{\pi \cdot \varrho^2 \cdot F \cdot T_s}{(T_s - T) \cdot Q_s}. \tag{8}$$

(8) führen wir in (4) ein und ersetzen zugleich a, die Zahl der aktiven Molekeln, durch:

$$K_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}},$$

worin Q_1 die Aktivierungswärme ist:

$$v = C \cdot K_1 \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} \cdot e^{-\frac{\pi \cdot \varrho^2 \cdot F T_s}{KTQ_s(T_s - T)}};$$

$$C \cdot K_1 = A; \qquad \frac{\pi \cdot \varrho^2 \cdot F \cdot T_s}{K \cdot Q_s} = B;$$

$$v = A \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} \cdot e^{\frac{B}{T \cdot (T_s - T)}}. \tag{9}$$

In dieser Gleichung sind unbekannt die Grössen A, Q_1 und B. Eine erste Aussage über die Aktivierungswärme Q_1 lässt sich aus der Grösse der Verdampfungswärme des betreffenden Stoffes machen. Q_1 kann auf keinen Fall ihren Wert erreichen. Da sich Näheres über Q_1 nicht angeben lässt, mussten die Berechnungen so angestellt werden, dass man mehrere im Bereich der Möglichkeit liegende Werte für die Aktivierungswärme auswählte.

Durch dasselbe Verfahren, das schon bei dem früheren Ansatz angewandt wurde, nämlich durch Aussonderung zweier gleicher Kristallisationsgeschwindigkeiten, lässt sich eine der beiden, noch verbleibenden Unbekannten B oder A eliminieren:

$$B = \frac{Q_1 (T_s - T_1)(T_s - T_2)(T_1 - T_2)}{R[T_2 (T_s - T_2) - T_1 (T_s - T_1)]}.$$

Aus zwei bekannten Werten der K.G. von Glycerin und den zugehörigen Unterkühlungstemperaturen lässt sich also B bestimmen. Und damit nach (9) auch A:

$$A = v \cdot e^{\frac{Q_1}{RT} + \frac{Q_2}{T(T_s - T)}}.$$

Für die Aktivierungswärme wurde eingesetzt: a) 4000 cal, b) 8000 cal, c) 12000 cal.

Durch Einsetzen beliebiger Unterkühlungstemperaturen in (9) lässt sich nun mit Hilfe der errechneten B- und A-Werte für jede Aktivierungswärme eine der Theorie entsprechende K.G.-Kurve aufstellen.

Die berechneten und in Fig. 5 dargestellten Kurven passen sich wenigstens qualitativ der empirisch gemessenen — wiederum gestrichelt gezeichneten — an; die Theorie gibt den zuerst nur schwach einsetzenden Anstieg wieder, aber zu stark. Im Vergleich mit der ersten Berechnungsart ergibt sich eine Abweichung von der Wirklichkeit in entgegengesetztem Sinne. Das ist aber aus den vorher gegen die Gültigkeit dieser Berechnungsart vorgebrachten Einwänden zu verstehen. Die Konstanten sind hier so gewählt, dass ein Anschluss in einem Bereich, in dem nebeneinander viele Keime entstehen, erreicht wird; dann kann er im Anfang nicht erwartet werden. Da tatsächlich

die Grösse der einzelnen Netzebenen mit Annäherung an den Schmelzpunkt ständig grösser wird, so muss die experimentell gefundene K.G. grösser erscheinen, als es unserer Berechnung nach der Fall sein sollte.

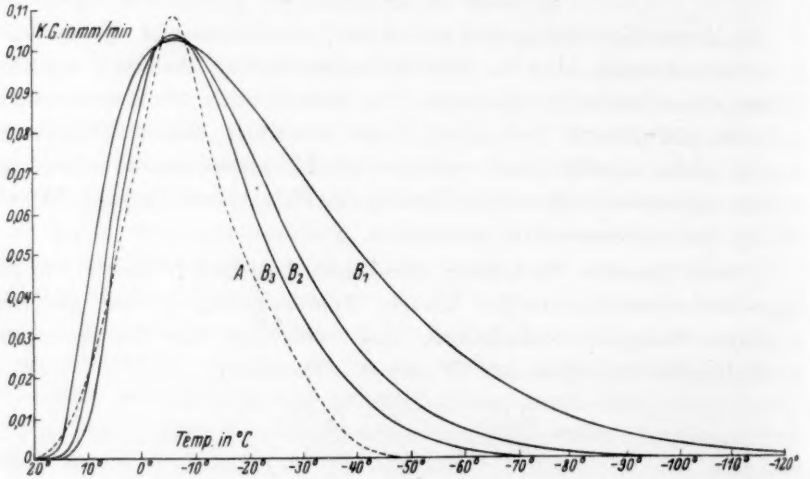


Fig. 5.

Zusammenfassung.

Im Verlaufe der Arbeit wurde die K.G. von Glycerin in Abhängigkeit von der Bad- und von der Grenztemperatur bestimmt. Ebenfalls wurden die thermischen Daten von Glycerin einer Messung unterzogen. Auf zwei verschiedenen Wegen wurde versucht, die K.G. theoretisch quantitativ zu erfassen. Der erste nächstliegende Ansatz zeigt grundsätzliche Abweichungen vom experimentellen Befund, die zu seiner Aufgabe zwingen. Der zweite Ansatz stimmt ebenfalls nicht mit dem Experiment überein, jedoch liegen die Abweichungen im Sinne der von uns gemachten Vernachlässigungen.

Beobachtungen an geschabten Metallelektroden und ihre Beziehung zum absoluten Nullpunkt des Potentials.

Von

K. Bennewitz und Irene Bigalke.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 31.)

Eine früher angegebene Schabmethode zur Untersuchung des Phasengrenzpotentials wird einer Prüfung unterzogen hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit, des Einflusses von Widerstand im Kreise, Zusätzen und Temperatur. An Hand einer Thermokette mit zwei Schabkreisen wird gezeigt, dass das Verschwinden der Flächenladung nicht mit dem Verschwinden des Phasengrenzpotentials zusammenfällt.

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde von K. Bennewitz und J. Schulz[1]) eine Methode angegeben, die es ermöglicht, gewisse Elektrodenzustände und -vorgänge zu untersuchen, die sich bis dahin der direkten Beobachtung entzogen hatten. Bei der Methode der Strömungsströme[2]) wird die Elektrodenschicht nur teilweise abgetragen, wobei man zur Beobachtung der sogenannten ζ-Potentiale gelangt. Eine vollkommene Entfernung dieser Schicht gelingt aber auf diese Weise nicht. Die oben erwähnte Methode benutzt nun statt der Reibung vorbeifliessender Flüssigkeitsmengen die Reibung fester Körper, indem ein Schaber über die Elektrodenfläche hinweggeführt wird. Die dabei auftretenden Stromeffekte liessen sich wenigstens qualitativ mit den bekannten Gleichungen von Gouy[3]) behandeln. Bei dieser Deutung ergibt sich eine Beziehung zum absoluten Nullpotential der Elektrode, das eigentümlicherweise nicht mit dem aus dem Kapillarelektrometer und der Tropfelektrode ermittelten $\varepsilon_H = -0{\cdot}277$ Volt[4]), sondern mit dem von Billiter u. a. gefundenen, bisher als ζ-Potential gedeuteten Nullpunkt[5]) übereinstimmt. Nach der Art der Ausführung der Versuche schien aber eine solche Interpretation des nach der Schabmethode

[1]) K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physikal. Ch. **124**, 115. 1926. [2]) Billiter, Z. Elektrochem. **8**, 638. 1902. Drude Ann. Physik **11**, 902. 1903. [3]) Gouy, C. r. 149, 654. 1909. Ann. Physique (9) **7**, 129. 1917. [4]) Palmaer, Z. physikal. Ch. **59**. 129. 1903. [5]) Freundlich und Mäkelt, Z. Elektrochem. **15**, 161. 1909.

gefundenen Nullpunktes lediglich als ζ-Potential nicht sehr wahrscheinlich zu sein.

Die genannte Arbeit, die auch noch andere Argumente enthielt, soll nun einer genaueren Nachprüfung hinsichtlich der Schabmethode unterzogen werden.

Es waren nämlich Einwände gegen die Interpretation der Ergebnisse erhoben worden, die insofern zu Recht bestehen, als die Diskrepanz des alten und des neuen Nullpunktes auch heute noch als völlig ungelöst zu betrachten ist. Neuerdings stellt sich A. FRUMKIN[1]) auf den Standpunkt, dass keine der bisher bekannten Methoden überhaupt geeignet sei, die Frage des Nullpotentials zu entscheiden, und dass man besser täte, die Kapillarvorgänge an Elektroden von der Frage des absoluten Nullpunktes überhaupt abzutrennen. Diese Auffassung verzichtet von vornherein auf jede theoretische Darstellung der Verhältnisse; denn jede Theorie, die das Ionengleichgewicht an der Elektrode darzustellen versucht, muss eine Aussage über die Potentiale enthalten.

In einer Beziehung stimmen wir FRUMKIN bei: Es ist nicht notwendig, dass das Verschwinden einer Oberflächenladung zugleich das Verschwinden des Potentialunterschieds zwischen Elektrode und Elektrolytinnerem bedeutet. Insofern kann der durch die Schabmethode erhaltene Umkehrpunkt zwar als Nullpunkt der Flächenbeladung, aber nicht ohne weiteres als Nullpunkt des Phasengrenzpotentials betrachtet werden. Auf diese Frage, die den Kernpunkt der ganzen Angelegenheit trifft, soll am Schluss näher eingegangen werden.

Es wird zunächst eine neue Apparatur zur Messung der Schabströme beschrieben. Dann werden einige allgemeine Beobachtungen über die Richtung und die Reproduzierbarkeit des Schabeffekts sowie über Erscheinungen in unmittelbarer Nähe des Umkehrpunktes der Schabströme mitgeteilt. Weiter wird die Grundvorstellung der Vorgänge durch Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere des Widerstands im Stromkreis, untersucht. Endlich wird der Einfluss von zusätzlichen Elektrolyten und der Temperatur auf die Grösse und den Umkehrpunkt der Schabströme, behandelt. Schliesslich sind noch einige Angaben gemacht über Messungen an Thermoketten, die zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Potentialdifferenz der Elektrode gegen die Lösung ausgeführt wurden.

[1]) A. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 235. 1928.

II. Apparatur.

Die Schabmethode beruht auf der Störung der Ionenkonzentrationen an der Elektrodenoberfläche durch Schaben mit einem geeigneten Isolator. Um die dabei auftretenden Effekte reproduzierbar und frei von störenden Einflüssen zu erhalten, wurde folgende neue Versuchsanordnung gewählt (Fig. 1):

Die Schabelektrode besteht aus einem Silberdraht, der durch eine Porzellankapillare (1) hindurchgeführt ist. Die Porzellankapillare ist bei 1*a* fest in einen Metallblock (2) eingeklemmt. Der Silberdraht von 1 mm ist am unteren Ende des Porzellanrohres bei 1*b* umgebogen, glatt gefeilt und an dem etwas abgeschliffenen Porzellanrohr mit Bakelit befestigt. Der Schaber (3), für den ein Diamantsplitter mit scharfer Kante verwendet wurde, ist in einen Silberstab (4) gefasst, der bei 4*a* in einen Hebelarm (5) geschraubt ist. Durch ein passendes Gewicht (6) auf dem Hebelarm kann der im Gelenk (9) drehbare Schaber an die zu schabende Elektrode gepresst werden. Eine Parallelführung (7) ermöglicht es nun, den Schaber mittels des Armes (8) an der ganzen Fläche des Silberdrahtes entlang zu führen. Die Achse des Hebelarmes (9) ist weit gelagert, um eine Kantung zu vermeiden. (10) ist der äussere Zuleitungsdraht zu der Schabelektrode. Die wesentlich grössere Gegenelektrode ist auch in ein Porzellanrohr mit Bakelit eingekittet und taucht völlig ein.

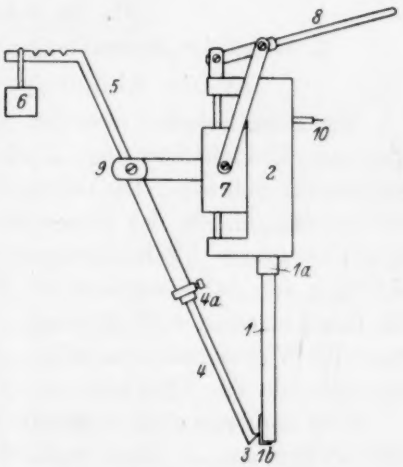


Fig. 1. Schabelektrode.

Als Material für den Schaber wurde Diamant benutzt, da Glas, Porzellan und andere weniger harte Stoffe leicht ausbrachen und dadurch die Grösse der geschabten Fläche geändert wurde.

Das zu den Versuchen verwendete Silber war bis auf einige Hundertstel Prozent frei von Verunreinigungen[1]). Es wurde des öfteren durch Abschmirgeln oder Abdrehen gereinigt.

[1]) Herrn Dr. Oschatz, Jena, danken wir für die spektralanalytische Untersuchung des Silbers bei Zeiss, Jena.

Als Lösungsmittel für das als Elektrolyt dienende Silbernitrat wurde stets frisch hergestelltes Leitfähigkeitswasser benutzt. Doch zeigte sich, dass auch mit gewöhnlichem destilliertem Wasser dieselben Resultate erzielt wurden. Zur Herbeiführung eines guten Konzentrations- und Temperaturausgleiches war in der Lösung ein Glasrührer angebracht. Um festzustellen, ob der Sauerstoff der Luft im Elektrolyten von Einfluss auf die Versuchsergebnisse ist, wurde bei einigen Versuchen gereinigter Stickstoff durch die Versuchslösung geschickt. Da sich zeigte, dass diese Massnahme keinerlei Einfluss hatte, wurde später wieder davon abgesehen.

III. Die Schabversuche.

1. Allgemeine Beobachtungen in reiner Silbernitratlösung.

a) Die Richtung des Schabstroms.

Die beim Schaben von der einen zur anderen Elektrode überfliessende Elektrizitätsmenge E wird mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers gemessen. Die beobachteten Stromstösse erweisen sich nun als unabhängig von der Dauer des Schabens ($<$ 1 Sekunde), solange diese klein gegen $^1/_4$ Schwingungsdauer des Galvanometers ist, aber als abhängig von der Konzentration der verwendeten Silbernitratlösung. Die Konzentration wird näherungsweise aus dem Potential der Lösung gegen die Wasserstoffnormalelektrode ermittelt; ihre genaue Grösse ist belanglos, da der Effekt immer auf das Potential ε_H bezogen wird.

Geht man von einer konzentrierteren, z. B. einer 0·1 norm. Silbernitratlösung aus, so fliesst zunächst der positive Strom im äusseren Stromkreis von der geschabten zur ungeschabten Elektrode („positiver Ausschlag"). Bei grösserer Verdünnung der Lösung werden die Ausschläge im Galvanometer immer kleiner, bis sie bei einer bestimmten Konzentration ihre Richtung ändern, die geschabte Elektrode nun also den negativen Pol bildet („negativer Ausschlag"). Verdünnt man die Lösung noch weiter, so nehmen die Ausschläge nicht mehr wesentlich zu. Der Umkehrpunkt selbst, bei dem durch das Schaben kein Strom erzeugt wird, ist experimentell schwer zu bestimmen. Durch Interpolation lässt sich seine Lage bei einem Wasserstoffpotential $\varepsilon_H = +0{\cdot}605 \pm 0{\cdot}01$ Volt, also einer Silbernitratkonzentration von ungefähr $4 \cdot 10^{-4}$ norm., angeben. Auf die Diskrepanz gegen den früher angegebenen Umkehrpunkt bei $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ Volt[1]) wird später noch zurückzukommen sein.

[1]) K. Bennewitz und J. Schulz, loc. cit.

b) Die Reproduzierbarkeit des Effekts.

Die durch das Schaben im Galvanometer hervorgerufenen Ausschläge sind ihrer Richtung nach eindeutig; ihre Reproduzierbarkeit ist in Konzentrationen unterhalb des Umkehrpunktes besser als oberhalb. Schabt man mehrere Male hintereinander, so ist der erste Ausschlag bedeutend grösser als die folgenden, die aber auch in sich schwanken. Wartet man einige Zeit zwischen den einzelnen Versuchen, so werden die Ausschläge grösser; nach längerem Warten erhält man wieder die Anfangswerte. Eine regelmässige Abhängigkeit der Ausschläge von der zwischen den einzelnen Versuchen liegenden Zeit konnte jedoch nicht festgestellt werden. Offenbar handelt es sich um Regenerationsvorgänge an der Elektrode.

Fig. 2 zeigt die Elektrizitätsmenge E für die ganze geschabte Fläche von 0·03 cm², in ihrer Abhängigkeit von dem ε_H der Versuchslösung. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf von E für die aus mehreren Ausschlägen gefundenen Mittelwerte an, während die gestrichelten Kurven oberhalb und unterhalb die grössten bzw. die kleinsten beobachteten Ausschläge miteinander verbinden.

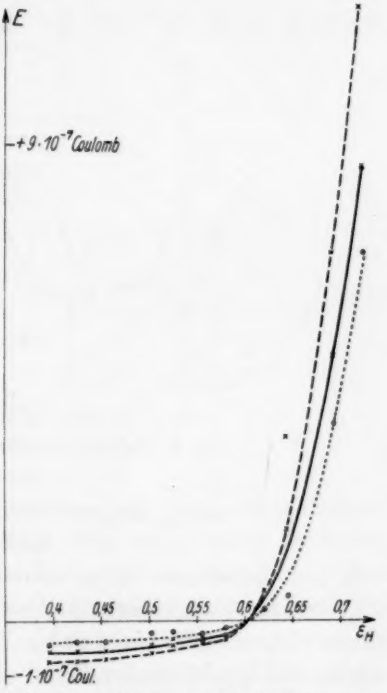


Fig. 2. E-ε_H-Kurven in $AgNO_3$-Lösungen.

Die Ausschläge, die unmittelbar nach dem Schleifen des Diamanten beobachtet wurden, waren erheblich grösser als die späteren. Es ist anzunehmen, dass nach einiger Zeit die scharfe Kante des Diamanten etwas gelitten hatte, obwohl unter dem Mikroskop keine merkliche Veränderung festzustellen war[1]).

[1]) Bei dem Einbringen des frisch geschliffenen Diamanten in die Lösung wurde eine eigentümliche Beobachtung gemacht. An den Schliffflächen bildeten sich im Laufe einiger Stunden Silberkristalle, eine Erscheinung, die sich nach Entfernung der Kristalle mehrere Male wiederholte. Erst nach Verlauf einiger Wochen wurde keine Kristallbildung mehr beobachtet. Die Bildungsgeschwindigkeit der

c) Beobachtungen in der Nähe des Umkehrpunktes.

Am interpolierten Umkehrpunkt bleibt das Galvanometer während des Schabens nicht stromlos, sondern zeigt zwei Ausschläge nacheinander, derart, dass auf einen kurzdauernden negativen Stromstoss ein nahezu gleich grosser positiver folgt. Verringert man die Konzentration ein wenig, so wird der negative Ausschlag grösser, während der anschliessende positive stark abnimmt. Bei noch weiterer Verdünnung bleibt nur noch der negative Ausschlag übrig. In Konzen-

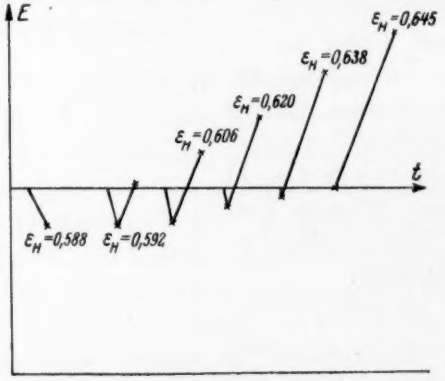


Fig. 3. Schema der Stromstösse am Umkehrpunkt.

trationen dagegen, die nur wenig grösser sind als die des Umkehrpunktes, treten noch sehr deutlich kleine negative Initialausschläge auf, auf die dann sehr schnell grössere positive Stromstösse folgen.

In Fig. 3 sind diese Beobachtungen für verschiedene Konzentrationen ($\varepsilon_H = 0{\cdot}588$ bis $0{\cdot}645$ Volt) schematisch wiedergegeben (Ausschlag als Funktion der Zeit). Der im positiven Gebiet dem eigentlichen Ausschlag vorhergehende und in seiner Richtung entgegen-

Silberkristalle ging etwa proportional der Konzentration des Silbernitrats und war bei Lösungen unterhalb der Konzentration von 10^{-4} norm. nicht mehr zu beobachten. Es liegt nahe, den Vorgang auf den Nichtgleichgewichtszustand der frisch geschliffenen Diamantoberfläche zurückzuführen, bei der gewisse Valenzen noch nicht gesättigt sind. Ob die Erscheinung unterhalb 10^{-4} norm. wirklich aufhört oder nur zu langsam verläuft, ist unsicher. Es bestände die Möglichkeit, dass diese Erscheinung mit dem hier zur Rede stehenden Umkehrpunkt zusammenhängt. Eine ähnliche Beobachtung wurde an den Silbernitratlösungen selbst gemacht. Die Lösungen färben sich im Lichte durch kolloidales Silber, solange ihre Konzentration über der genannten Grenze liegt; unterhalb derselben ist kein kolloidales Silber nachweisbar.

gesetzte Stromstoss erfolgt verhältnismässig viel schneller, als der darauffolgende grössere Strom der anderen Richtung.

In Fig. 4 sind diese Ausschläge beider Richtungen nebeneinander dargestellt. Die gestrichelten Linien verbinden alle Ausschläge von einer Richtung miteinander. Bildet man die algebraische Summe beider Ausschläge und verbindet die so erhaltenen Punkte miteinander, so erhält man die ausgezogene Kurve, die die Ruhelage bei $\varepsilon_H = 0{\cdot}605$ Volt schneidet.

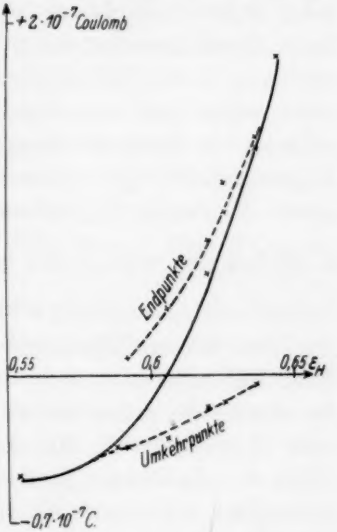


Fig. 4.
Interpolation am Umkehrpunkt.

2. Deutungsversuch.

Zur Deutung der bisher beschriebenen Erscheinungen kann man in zweierlei Richtung vorgehen, die sich kennzeichnen lassen als:

a) Entstehung einer neuen Oberfläche,

b) Konvektive Störung in der Doppelschicht.

Zu a). Denkt man sich einen „Span" der Elektrodenfläche mit der zugehörigen Doppelschicht durch das Schaben herausgelöst, so ist mit diesem Vorgang kein E-Transport verknüpft. Die Ausbildung der Doppelschicht auf der neuen Oberfläche kann nun entweder durch Aufspaltung der neutralen Lösung in der Nachbarschaft erfolgen, was wieder stromlos vor sich geht; oder durch den Vorgang: $Ag \rightleftarrows Ag^{\cdot}$ mit anschliessender Ionenwanderung und Ausgleich an der Gegenelektrode. Das obere Vorzeichen gilt für Lösungen oberhalb der wahren Nullkonzentration und umgekehrt. Im ersten Falle würde also ein „negativer" Stromstoss im Galvanometer auftreten und umgekehrt; d. h. wir erhielten ein zu Fig. 2 gerade entgegengesetztes Verhalten.

Zu b). Denkt man sich andererseits durch das Schaben nur den inneren Teil der Doppelschicht entfernt, so muss aus elektrostatischen Gründen die zurückbleibende Oberflächenladung zuerst über die Elektrode abfliessen, was eine der Fig. 2 entsprechende Stromrichtung liefert. Die Ausbildung der neuen Doppelschicht kann wie oben entweder stromlos durch Aufspaltung des neutralen Elektrolyten oder

durch Ionenwanderung mit Gegenstrom erfolgen. Der erste Fall würde den beobachteten Verlauf im grossen wiedergeben, der zweite könnte vielleicht zur Erklärung der Zackenbildung am Umkehrpunkt verwendet werden. Schliesst man aus Fig. 3, dass es sich grundsätzlich immer um Überlagerung von Strom und Gegenstrom handelt, so wäre ersterer, der ja nur von dem Initialvorgang unter b) herrühren kann, immer negativ; das würde aber bedeuten, dass wir uns durchweg unterhalb des Nullpotentials befänden. Damit würde sich dieses noch weiter von dem klassischen Wert $-0{\cdot}277$ entfernen. Da nun offenbar die Zackenbildung von sekundärer Bedeutung ist und noch andere Erklärungen zulässt, akzeptieren wir als Hauptvorgang den ersten Fall unter b), während wir a) ablehnen müssen.

3. Einfluss des Widerstands im äusseren Stromkreis auf den Schabeffekt.

a) Qualitative Betrachtung.

Aus diesen Überlegungen ziehen wir eine prüfbare Folgerung. Eine Silberelektrode befinde sich in einer Silbernitratlösung, deren Konzentration grösser ist als die Nullkonzentration. Es existiert dann eine Doppelschicht; ihre Ladung auf der Elektrode (Stelle 0) sei $+E_0$, die gegen das Innere gerichtete (Stelle A) $-E_0$; der Potentialsprung sei V_0. Durch das Schaben wird die negative Ladung bei A (NO_3') ins Innere des Elektrolyten, etwa an die Stelle B, versetzt. Nach A strömt dann neutraler Elektrolyt. Nach diesem unendlich schnell gedachten Schabprozess haben sich C und V irgendwie geändert. Es sind nun folgende Fälle zu unterscheiden:

Fall 1. Die Elektrode sei isoliert. Es fliesst also keine Elektrizitätsmenge aus ihr ab. Der Anfangszustand wird auf folgende Weise wieder erreicht: Die im Raum A jetzt zuviel vorhandenen $Ag^{\cdot}$-Ionen des neutralen Elektrolyten verschieben sich in Richtung auf B, wo sie sich mit den überschüssigen NO_3' neutralisieren. Dadurch werden bei A gleichviel NO_3' frei. Die positiven Ladungen, die sich während des Schabens auf die ganze Elektrode verteilt hatten, fliessen nach 0 zurück. Damit ist der Anfangszustand wieder hergestellt, ohne dass aussen irgendwelche Elektrizitätsmengen geflossen sind.

Fall 2. Die Elektrode sei über ein Galvanometer mit dem Widerstand w an die sehr grosse, unpolarisierbare Gegenelektrode angeschlossen. w sei sehr klein. Nach dem (unendlich schnellen) Schaben fliesst infolge des erhöhten V die positive Ladung über das Galvanometer in die Gegenelektrode. Die durch das Schaben frei gewordenen

NO_3'-Ionen fügen sich der negativen Seite der Gegenelektrode ein. An der Schabelektrode ist nunmehr das Gleichgewicht gestört und der dort vorhandene neutrale Elektrolyt spaltet sich in eine Doppelschicht auf, bis der anfängliche Zustand wieder hergestellt ist. Bei dieser Spaltung tritt im äusseren Stromkreis kein Stromfluss auf. Gleichzeitig erfolgt an der Gegenelektrode, an der sich wegen ihrer Grösse Spannung und Kapazität nicht merklich geändert haben, eine Neutralisierung der überschüssigen $Ag^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen von der Menge E. Der ganze Vorgang besteht also darin, dass durch jeden Querschnitt eine Elektrizitätsmenge E geflossen ist, die ihr Äquivalent an $Ag^{\cdot}$-Ionen an der Gegenelektrode gelöst und auf der Schabelektrode niedergeschlagen hat, im Gebiet AB aber bedingt durch die beim Schaben mechanisch nach B bewegten NO_3'-Ionen. Das Galvanometer zeigt hierbei den vollen Umsatz an.

Fall 3. Der Stromkreis sei wie in Fall 2 geschlossen; der Widerstand w des Galvanometers sei aber gross. Das Abfliessen der positiven Ladungen erfolgt jetzt nicht plötzlich, sondern gemäss dem Ohmschen Gesetz $V-V_0=i\cdot w$ in endlicher Zeit. Inzwischen wird neben der Aufspaltung des neutralen Elektrolyten an der Schabelektrode eine Verschiebung der $Ag^{\cdot}$ im Elektrolyten einsetzen, wie in Fall 1; es kann also nicht die ganze Ladung E durch das Galvanometer abfliessen. Werden somit die beiden Vorgänge in Fall 1 und 2 zeitlich von gleicher Grössenordnung, so wird der ballistische Ausschlag des Galvanometers zwischen dem Wert Null und dem Maximalwert von Fall 2 liegen. Mit zunehmendem Widerstand w des Galvanometerkreises wird also der Ausschlag kleiner. Dieser qualitative Befund konnte experimentell bestätigt werden. Die quantitative Berechnung stösst auf Schwierigkeiten, da die nichtstationären Vorgänge im Elektrolyten schwer zu fassen sind. Im folgenden sei ein vereinfachter Versuch dazu gemacht.

b) Quantitative Behandlung.

Für den Strom i im Galvanometer (w) gilt:

$$V-V_0=i\cdot w \tag{1}$$

(V_0 Spannung in Ruhe). Bezeichnen wir den durch Spaltung des neutralen Elektrolyten (nach Fall 2) in Form von $Ag^{\cdot}$-Ionen zur Schabelektrode fliessenden Strom mit i', so muss sein:

$$\frac{dE}{dt}=-i+i' \tag{2}$$

(E = Elektrizitätsmenge auf der Oberfläche). Wir beginnen die Zeit-

zählung nach Beendigung des unendlich schnell gedachten Schabens; dann ist für $t=0$ und $t=\infty$: $E=E_0$. Gleichung (2) ergibt also integriert:

$$\int_0^\infty i\,dt = \int_0^\infty i'\,dt. \tag{3}$$

Da die linke Seite proportional dem ballistischen Ausschlag a ist, so sieht man aus (3), dass dieser Ausschlag immer die Aufspaltung des neutralen Elektrolyten angibt. Bei unendlich schnellem Verlauf wären diese Integrale gleich der freien Ladung $E_{\max}$ auf der geschabten Elektrode.

Nun ist der Strom i gemäss Gleichung (1) und wegen der Endlichkeit von w und V nicht unendlich gross; das Stromintegral in (3) ist also an eine endliche Zeit t geknüpft. Während dieser Zeit kann aber ein teilweiser Ausgleich des Zwangszustands durch Verschiebung der Ladungen im Sinne des Falles 1 eintreten. Den durch diese Verschiebung bedingten Strom wollen wir mit i'' bezeichnen; sein Integral $\int_0^\infty i''\,dt$ kommt im Galvanometer nicht zur Messung. Nennen wir das Verhältnis des tatsächlichen ballistischen Ausschlags zu dem maximalen β, so ist [mit (3)]:

$$\beta = \frac{\int_0^\infty i\,dt}{\int_0^\infty i'\,dt + \int_0^\infty i''\,dt} = \frac{\int_0^\infty i\,dt}{\int_0^\infty i\,dt + \int_0^\infty i''\,dt}. \tag{4}$$

Für $\int_0^\infty i\,dt$ ergibt sich aus (2):

$$\int_0^\infty i\,dt = \frac{1}{w}\int_0^\infty (V-V_0)\,dt.$$

i'' lässt sich allgemein aus den Ionenbewegungsgleichungen nicht ableiten; näherungsweise darf aber angenommen werden, dass der Ausgleichsstrom i'' proportional der jeweiligen Störung des Gleichgewichts ist, die sich zugleich durch $V-V_0$ ausdrückt. Setzen wir also $i''=A(V-V_0)$, so ergibt sich aus (4):

$$\beta = \frac{1}{1+A\cdot w}. \tag{5}$$

Natürlich kann diese Ableitung nicht mehr als eine Orientierung über den Verlauf von β mit w geben. In Fig. 5 sind einige Bestimmungen von E in Abhängigkeit von w aufgetragen. Jede Kurve ent-

spricht einer konstanten Konzentration, die durch ihr Wasserstoffpotential ε_H angegeben ist. Berechnet man aus diesen Werten die Grösse A in (5), so erhält man folgende Tabelle:

w	$\varepsilon_H = 0{\cdot}566$		$\varepsilon_H = 0{\cdot}673$		$\varepsilon_H = 0{\cdot}776$	
	β (gef.)	A	β (gef.)	A	β (gef.)	A
10000	0·792	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$	0·800	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	—	—
30000	0·444	4·18	0·475	3·68	0·533	$2{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$
50000	0·300	4·66	0·325	4·15	0·354	3·65
70000	0·213	5·28	0·200	5·71	0·242	4·47
100000	0·112	7·92	0·150	5·66	0·183	4·46

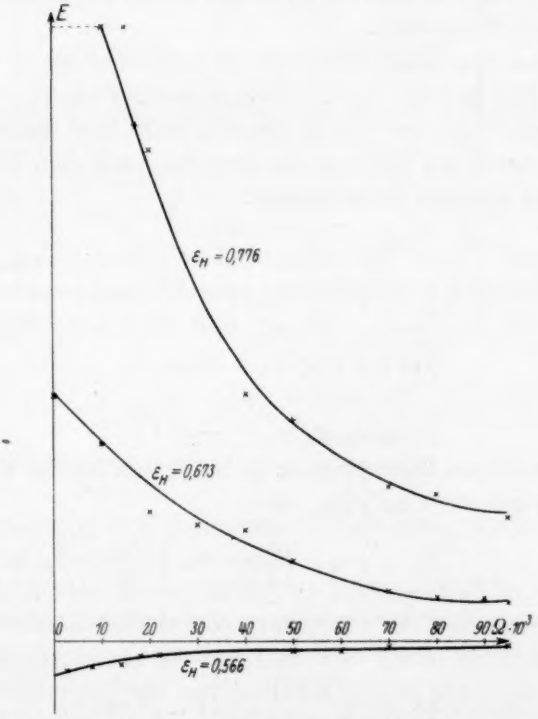


Fig. 5. Schabeffekte in Abhängigkeit vom Widerstand des Stromkreises.

Wenn auch von einer strengen Konstanz von A keine Rede ist, so wird doch der Charakter der Kurve durch die Gleichung (5) einigermassen dargestellt. Auffallend ist, dass sich bei festem Widerstand A trotz der Konzentrationsänderung um etwa vier Zehnerpotenzen wenig ändert.

4. Der Einfluß von Zusätzen zu der Silbernitratlösung auf die Schabversuche.

A. Zusatz von Kaliumnitrat.

Aus der Theorie von GOUY und CHAPMAN[1]) ergibt sich für die durch das Schaben erzeugte Elektrizitätsmenge E[2]):

$$E = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi} C_{Ag^{\cdot}_0}} \left(e^{\frac{F\psi_0}{RT}} - 1\right), \tag{1}$$

wobei D die Dielektrizitätskonstante des Wassers und $C_{Ag^{\cdot}_0}$ die Lösungstension des Silbers in Ionenkonzentrationen ausgedrückt bedeuten. ψ_0 ist das Potential der Silberelektroden gegen den absoluten elektrolytischen Nullpunkt.

Wir wollen nun sehen, wie sich die Gleichung für E bei Zusatz von anderen Elektrolyten, z. B. KNO_3, ändert. Zwischen den Ionenkonzentrationen C an der Elektrodenoberfläche und der Konzentration C_∞ im Inneren des Elektrolyten bestehen nach dem BOLTZMANNschen Theorem folgende Beziehungen:

$$C_{Ag^{\cdot}} = C_{Ag^{\cdot}_\infty} e^{-\frac{F\psi}{RT}}; \qquad C_{K^{\cdot}} = C_{K^{\cdot}_\infty} e^{-\frac{F\psi}{RT}}; \qquad C_{NO'_3} = C_{NO'_{3\infty}} e^{\frac{F\psi}{RT}};$$

wobei ψ das Potential in einem bestimmten Abstand von der Elektrode bedeutet. Es ist $C_{Ag^{\cdot}_\infty} + C_{K^{\cdot}_\infty} = C_{NO'_{3\infty}}$ und die Ionendichte ϱ:

$$\varrho = F(C_{Ag^{\cdot}} + C_{K^{\cdot}} - C_{NO'_3})$$

oder

$$\varrho = F C_{NO'_{3\infty}} \left(e^{-\frac{F\psi}{RT}} - e^{\frac{F\psi}{RT}}\right).$$

Setzt man diesen Wert in die z. B. bei STERN für die Elektrodenladung E angegebene Gleichung ein

$$\left[E = -\frac{D}{4\pi}\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0}, \text{ wo } \left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{z=0} = \sqrt{\frac{8\pi}{D}\int_{z=0}^{z=\infty} \varrho\, d\psi} \text{ ist}\right]$$

und integriert zwischen den Grenzen $z=0$ und $z=\infty$, wobei für $z=0$: $\psi=\psi_0$ und für $z=\infty$: $\psi=0$ wird, so erhält man:

$$E = +\sqrt{\frac{C_{NO'_{3\infty}} RT \cdot D}{2\pi}} \left(e^{\frac{F\psi_0}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_0}{2RT}}\right).$$

Für $C_{NO'_{3\infty}}$ kann man schreiben:

$$C_{NO'_{3\infty}} = C_{Ag^{\cdot}_0} e^{\frac{F\psi_0}{RT}} + C_{K^{\cdot}_\infty}.$$

[1]) GOUY, loc. cit. CHAPMAN, Phil. Mag. **25**, 475. 1913. Siehe auch HERZFELD, Ann. Physik **56**, 133. 1918 und v. LAUE, Ber. Berl. Akad. **1923**, 334. [2]) STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

Die zur Entladung kommende Elektrizitätsmenge E ist also:

$$E = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}\left(C_{Ag'_0} + C_{K'_\infty} e^{-\frac{F\psi_0}{RT}}\right)}\left(e^{\frac{F\psi_0}{RT}} - 1\right). \qquad (2)$$

Für $C_{K'_\infty}$ setzt man die Konzentration des zugefügten Kaliumnitrats in Molkonzentrationen ein. Für $\psi_0 = 0$ wird $E = 0$ wie für reines Silbernitrat. Für $\psi_0 > 0$ geht schliesslich (2) wieder in (1) über; für

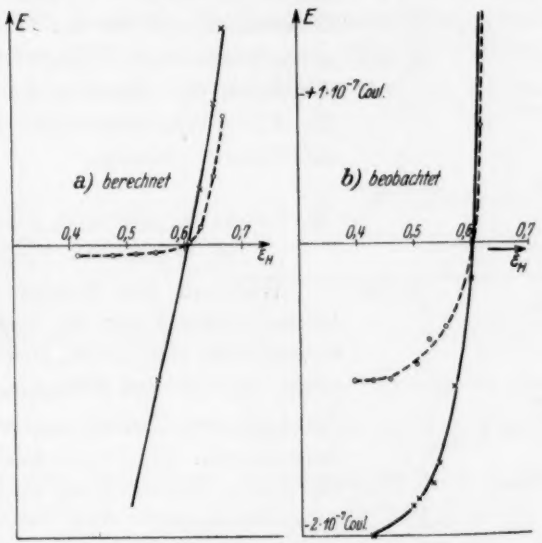


Fig. 6. $E - \varepsilon_H$-Kurven
für reines $AgNO_3$ (gestrichelt) und bei Zusatz von 0·01 norm. KNO_3 (ausgezogen).

$\psi_0 < 0$ dagegen nimmt E in (1) einen Grenzwert an, während es nach (2) mit sinkendem ψ_0 weiter abnimmt.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 6a zeigt den theoretischen Verlauf von E für reines Silbernitrat [Gleichung (1)], die ausgezogene die E-Werte für Gleichung (2) bei einer 0·01 norm. KNO_3-Lösung.

Der Versuch an 0·01 norm. KNO_3-Lösung ergab die ausgezogene Kurve in Fig. 6b. Im Verhältnis zur KNO_3-freien (gestrichelt) liegt sie im Gebiet unterhalb des Umkehrpunktes tiefer, während oberhalb beide nahe zusammenfallen. Der Umkehrpunkt ist nicht verschoben. Alles dies entspricht qualitativ der Theorie, quantitativ bestehen Abweichungen.

Im übrigen treten auch bei KNO_3-haltigen Lösungen alle früher erwähnten Effekte auf.

Es wurden dann noch Versuche für konstante Silbernitrat- und veränderliche Kaliumnitratkonzentrationen angestellt, derart, dass in einer $AgNO_3$-Lösung von bestimmter Konzentration die KNO_3-Konzentration durch Auflösen von festem Kaliumnitrat variiert wurde.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit von E von der Konzentration des KNO_3 für drei verschiedene $AgNO_3$-Lösungen. Die gestrichelten Kurven geben die aus Gleichung (2) für E berechneten Werte an. Wieder besteht gute qualitative Übereinstimmung in der Form der Kurven; quantitativ ist die KNO_3-Wirkung immer kleiner, als die Theorie verlangt.

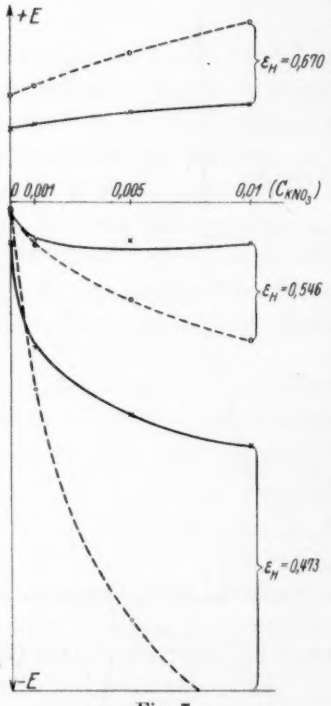


Fig. 7.
E in Abhängigkeit von der KNO_3-Konzentration bei festem ε_H.

B. Zusätze, die mit Silbernitrat in Reaktion treten.

Während der Zusatz von KNO_3 keinen Einfluss auf die Lage des Umkehrpunktes hat, zeigt es sich, dass Zusätze, auf die das Silbernitrat reagiert, die Lage des Umkehrpunktes erheblich beeinflussen. Eine theoretische Deutung für diesen Einfluss kann noch nicht gegeben werden.

a) Zusatz von Ammoniak.

Am eingehendsten wurde der Einfluss von Ammoniak untersucht.

NH_3-Zusatz verändert primär die $Ag^{\cdot}$-Konzentration durch Komplexbildung. Dabei ist aber noch die Konzentration des Komplexions frei wählbar, auch bei festgelegtem $[Ag^{\cdot}]$, d. h. bei festem Potential. Man kann aber auch die Ausgangskonzentration des NH_3 als Parameter betrachten.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zu jeweilig gleichen Mengen der Ammoniaklösungen von verschiedenen Konzentrationen festes Silbernitrat hinzugefügt wurde. Dabei war das Ammoniak in der Lösung immer im Überschuss vorhanden, so dass sich stets dasselbe (lösliche) Komplexsalz bildete. Je nach der Konzentration der verwendeten Ammoniaklösung erhält man nun Kurven nach Art von

Fig. 2, die sich mit steigender NH_3-Konzentration nach kleinerem ε_H verschieben.

Trägt man die so erhaltenen Umkehrpunkte als Funktion von C_{NH_3} auf, so ergibt sich Fig. 8. Bei noch konzentrierteren Lösungen verschiebt sich der Umkehrpunkt nur noch sehr wenig; in einer $^1/_1$ norm. Ammoniaklösung liegt er ungefähr bei $\varepsilon_H = 0{\cdot}365$ Volt.

Da zu den in der Arbeit von Bennewitz und Schulz angegebenen Versuchen vielfach schwach ammoniakalische Silbernitratlösungen verwendet worden sind, so ist es möglich, dass die Diskrepanz zwischen den beiden angegebenen Umkehrpunkten auf den Zusatz von Ammoniak zurückzuführen ist.

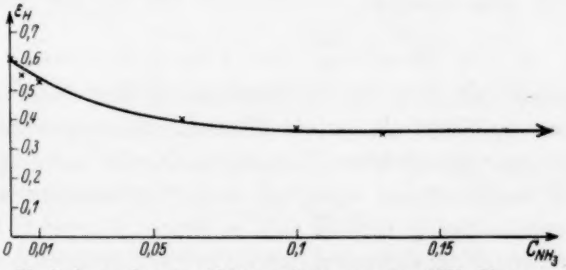


Fig. 8. Umkehrpunkte in Abhängigkeit von der NH_3-Konzentration.

b) Zusätze von Cyankalium, Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd.

Es wurden noch einige Versuche mit Zusätzen von Cyankalium, Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd gemacht. Bei Zusatz von Cyankalium wurde ein Umkehrpunkt bei $\varepsilon_H \cong 0{\cdot}730$ Volt gefunden, unabhängig von der Konzentration der Cyankaliumlösung. Allerdings war das Cyankalium in der Lösung niemals im Überschuss vorhanden. In Lösungen, zu denen Schwefelsäure bzw. Kaliumhydroxyd hinzugefügt waren, lag der Umkehrpunkt bei $\varepsilon_H \cong 0{\cdot}350$ Volt. Eine Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure- bzw. Kaliumhydroxydlösung ist nicht untersucht worden.

In der Nähe des Umkehrpunktes traten in allen diesen Lösungen, auch bei NH_3, Stromstösse beider Richtungen nebeneinander auf, in derselben Weise wie in reiner Silbernitratlösung.

Sieht man von einer Deutung ganz ab, so ist jedenfalls festzustellen (Fig. 8), dass der Umkehrpunkt zwischen nicht sehr weit auseinanderliegenden Grenzwerten bleibt (z. B. bei Ammoniak zwischen $+0{\cdot}61$ und $+0{\cdot}35$ Volt). Der aus dem Kapillarelektrometer gewonnene Wert $\varepsilon_H = -0{\cdot}277$ Volt liegt gänzlich ausserhalb.

IV. Temperaturversuche.

1. Versuchsergebnisse.

Für das Spätere wird das Verhalten der $E-\varepsilon_H$-Kurve bei höheren Temperaturen benötigt. An Stelle jedoch bei einer einzelnen Temperatur T die $E-\varepsilon_H$-Kurve zu ermitteln, schien es experimentell vorteilhafter, mit einer jedesmal festgehaltenen Elektrolytkonzentration ein gewisses Temperaturintervall zu durchmessen und so eine Schar von $E-T$-Kurven zu erhalten, die sich je einer bestimmten Konzentration zuordnen. Um nun von dieser Konzentration auf ihr mit der Temperatur wechselndes ε_H überzugehen, war es nötig, eine Anzahl Thermoketten zu messen. Die Aufgabe zerfiel also in zwei Teile. Wir beginnen mit dem zweiten.

a) Die Messung von Thermoketten.

Es handelt sich also um die Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen zwei *Ag*-Elektroden, die in Silbernitratlösungen gleicher Konzentration, aber verschiedener Temperatur tauchen. Ähnliche Messungen sind bereits früher mehrfach ausgeführt worden[1]).

Die Versuchslösung befand sich in einem Doppel-U-Rohr. Die Lösung in dem einen Schenkel wurde erhitzt, während die andere Seite auf Zimmertemperatur ($T_{\text{abs}} = 293°$) gehalten wurde. Die dabei auftretende EMK wurde mittels einer Kompensationsschaltung gemessen. Zu sehr verdünnten Lösungen, von ungefähr 10^{-4} norm. ab, wurde zu der Silbernitratlösung festes Kaliumnitrat hinzugefügt, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu vergrössern. Die an den Lötstellen der Zuleitungsdrähte im äusseren Stromkreis auftretenden Thermokräfte wurden dadurch kompensiert, dass beide Lötstellen auf gleicher Temperatur gehalten wurden. Die gemessene Potentialdifferenz setzt sich nun aus vier Teilen zusammen: den beiden Potentialsprüngen an der Grenzfläche Elektrode | Elektrolyt, dem Homogeneffekt im Elektrolyten an der Stelle des Temperaturgefälles und dem Homogeneffekt gleicher Art in der einen Elektrode.

Wir geben zuerst die Resultate der Thermomessungen wieder, die sich sinngemäss mit denen der Literatur decken. Der Strom fliesst in der Lösung immer von der warmen (T_2) zur kalten (T_1) Elektrode, so dass die letztere den positiven Pol bildet. Die auftretende EMK ist recht genau proportional der Temperaturdifferenz. Jedoch zeigt

[1]) Bouty, J. Physique **9**, 306. 1880. Gockel, Wied. Ann. **24**, 618. 1885. Nernst, Z. physikal. Ch. **4**, 169. 1889. Hagenbach, Wied. Ann. **58**, 21. 1896.

sich zwischen den bei steigender und den bei fallender Temperatur beobachteten Werten auch bei mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen hintereinander oft eine nicht unerhebliche Abweichung, die auch schon von BOUTY[1]) beobachtet worden ist. In die Rechnung eingesetzt wurde immer der bei dem erstmaligen Erhitzen beobachtete Wert, der auch mit den Literaturwerten gut übereinstimmt.

Setzt man die beobachtete Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ zwischen den beiden Elektroden gleich dem Produkt aus einer Konstanten $\varkappa$ und der Temperaturdifferenz, also $\varphi_1 - \varphi_2 = \varkappa(T_2 - T_1)$, so zeigt sich, dass sich $\varkappa$ linear mit ε_H ändert[2]). Ähnliche Beobachtungen sind schon früher gemacht worden[1]). Von einer Wiedergabe der völlig geradlinigen Kurven sehen wir ab; wir finden:

$$\varkappa = 2{\cdot}98 \cdot 10^{-3} - 3{\cdot}46 \cdot 10^{-3} \cdot \varepsilon_H$$

oder

$$\varphi_1 - \varphi_2 = (2{\cdot}98 \cdot 10^{-3} - 3{\cdot}46 \cdot 10^{-3} \cdot \varepsilon_H)\,(T_2 - T_1).$$

Bezeichnen wir mit ε'_H das Potential der Elektrode bei der Temperatur T_2 gegen die Normalwasserstoffelektrode bei der Temperatur T_1, so ergibt sich:

$$\varepsilon'_H = \varepsilon_H + \varphi_2 - \varphi_1$$

oder

$$\varepsilon'_H = [1 + 3{\cdot}46 \cdot 10^{-3}(T_2 - T_1)]\varepsilon_H - 2{\cdot}98 \cdot 10^{-3}(T_2 - T_1). \qquad (1)$$

Dieses Resultat lässt sich durch eine Rechnung, die wir Herrn Dr. WAGNER verdanken, theoretisch begründen. Es bedeute $\Delta\varepsilon$ das Phasengrenzpotential $Ag \mid AgNO_3$ und der Index 0 die Normalkonzentration $[Ag^{\cdot}] = 1$. Dann ist:

$$\varepsilon'_H = \varepsilon_H + \Delta\varepsilon(T_2) - \Delta\varepsilon(T_1) + \Sigma H,$$

worin ΣH die Summe der Homogeneffekte bezeichnet. Die NERNSTsche Formel liefert:

$$\varepsilon'_H = \varepsilon_H + \Delta\varepsilon^0(T_2) - \Delta\varepsilon^0(T_1) + \frac{R(T_2 - T_1)}{F} \ln c + \Sigma H.$$

Eine TAYLORsche Entwicklung ergibt:

$$\varepsilon'_H = \varepsilon_H + \frac{\partial\,\Delta\varepsilon^0}{\partial T}(T_2 - T_1) + \sum' \frac{\partial H}{\partial T}(T_2 - T_1) + \frac{T_2 - T_1}{T_1}(\varepsilon_H - \varepsilon^0_H).$$

Da nun allgemein der Homogeneffekt nicht abhängig ist von der Konzentration, d. h. von ε_H, kann man ordnen:

$$\varepsilon'_H = \left[1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}\right]\varepsilon_H + \left[\frac{\partial\,\Delta\varepsilon^0}{\partial T} + \sum' \frac{\partial H}{\partial T} - \frac{\varepsilon^0_H}{T_1}\right](T_2 - T_1). \qquad (2)$$

[1]) BOUTY, HAGENBACH, NERNST, loc. cit. [2]) D. h. also beim Übergange zu einer andern Konzentration, wobei ε_H (bei $T_1 = 293^\circ$) als ihr Mass dient.

Dies deckt sich mit Gleichung (1), wobei der erste Faktor

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{291} = 3{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem gefundenen, $3{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$, ist.

b) Die Veränderlichkeit des Schabeffekts mit der Temperatur.

Wir behandeln nun den ersten Teil der Aufgabe, die Bestimmung des Schabstroms, als Funktion der Temperatur. Hierzu wurden Schab- und Gegenelektrode mit der Versuchslösung in ein veränderliches Temperaturbad gebracht. Das Wasserstoffpotential der Lösung wurde vor und nach dem Erhitzen, also bei Zimmertemperatur ($T = 291°$), bestimmt und als nicht merklich verschieden voneinander gefunden.

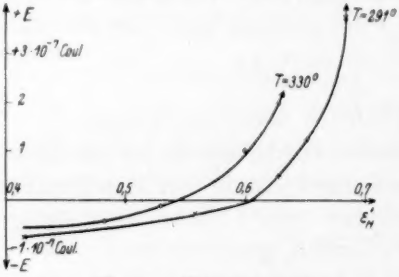


Fig. 9. Schabekurven $(E - \varepsilon_H)$ für $T = 291°$ und $T = 330°$.

Die Messungen wurden durch folgende Umstände erschwert: Erstens zeigte sich schon bei niedrigeren Konzentrationen als sonst eine mit zunehmender Temperatur wachsende Zackenbildung; zweitens fielen die Ausschläge bei steigender und fallender Temperatur nicht zusammen. Sieht man von diesen nicht sehr erheblichen Komplikationen ab, so liess sich aus einer grösseren Zahl von Versuchen doch folgendes mit Sicherheit erkennen. In Konzentrationen wesentlich unterhalb und oberhalb von 10^{-4} nehmen die Absolutwerte der negativen bzw. positiven Ausschläge mit wachsender Temperatur durchweg ab; im mittleren Gebiet jedoch steigen die positiven Ausschläge zuerst an, um erst bei höheren Temperaturen zu fallen. Auf diese Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Qualitativ ergeben sie sich aus der Theorie von GOUY und CHAPMAN.

Greift man nun aus diesen Kurven die zu zwei Temperaturen, etwa 291° und 330° abs., gehörigen Werte von E heraus, rechnet die ε_H nach Gleichung (1) auf ε'_H um und trägt E als Abhängige von ε'_H auf, so erhält man die Isothermen der Fig. 9.

Wie man sieht, ist der Verlauf der Kurve ($T_2 = 330°$) dem für $T_1 = 291°$ durchaus ähnlich. Der Nullpunkt von E ist dagegen von

$\varepsilon_H = 0{\cdot}605$ Volt nach $\varepsilon_H' = 0{\cdot}544$ Volt gerückt. Wir wollen nunmehr untersuchen, ob diese Verschiebung von 0·061 Volt mit der Vorstellung verträglich ist, dass die Umkehrpunkte Nullpotentialen entsprechen.

2. Theoretische Überlegungen.

Wir denken uns zwei Versuchslösungen mit den Konzentrationen c_1 und c_2 (Fig. 10) bei den Temperaturen T_1 und T_2, wobei T_1 wieder Zimmertemperatur (18° C) bedeutet und $T_2 > T_1$ ist. In jeder Lösung befinden sich je zwei Ag-Elektroden, die je über

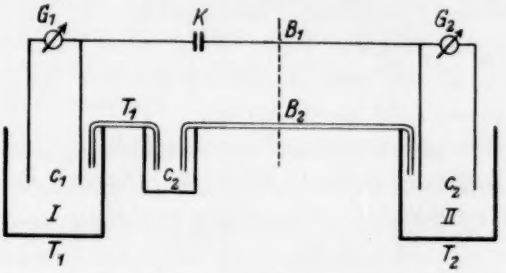


Fig. 10. Schema einer „Null" Thermokette.

ein Galvanometer G_1 bzw. G_2 zu Schabkreisen geschlossen sind. Wir regulieren die Konzentrationen nun so, dass in jedem Kreis der Schabeffekt E Null ist. Dann wird im allgemeinen c_2 von c_1 verschieden sein.

Nun verknüpfen wir die beiden Kreise in folgender Weise: Ein Zwischengefäss mit Lösung von der Konzentration c_2 und der Temperatur T_1 wird durch einen Heber isotherm (T_1) mit dem Gefäss I und durch einen zweiten Heber der Konzentration c_2 mit dem Gefäss II verbunden. Die Potentialdifferenz P zwischen den beiden Schabelektroden wird durch eine Kompensationsschaltung bei K gemessen. Der Temperatursprung liege an der punktierten Stelle B_1 B_2.

Für die Potentialdifferenz P haben wir nun nach Fig. 9 bei gegebenem $T_1 = 291°$ und $T_2 = 330°$ den experimentellen Wert $-0{\cdot}061$ Volt anzusetzen.

Andererseits lässt sich der Potentialsprung P nach dem Schema Fig. 10 wenigstens näherungsweise berechnen. Für die Berechnung von P hat man verschiedene Teile des Potentialsprungs zu unterscheiden.

1. Die Konzentrationskette $\frac{c_2}{c_1}$, die einen Wert liefert:

$$\varepsilon_c = \frac{RT_1}{F} \cdot \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{\cdot}058 \, \frac{54{\cdot}3 - 61{\cdot}7}{54{\cdot}3 + 61{\cdot}7} \log \frac{4{\cdot}34 \cdot 10^{-4}}{1{\cdot}58 \cdot 10^{-4}} = -0{\cdot}001 \text{ Volt},$$

wobei c_1 aus der Beziehung

$$\varepsilon_H = 0{\cdot}80 + 0{\cdot}058 \log c_1 = 0{\cdot}605, \text{ also: } c_1 = 4{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$$

und c_2 mit Hilfe von Gleichung (1) aus

$$\varepsilon'_H = [1 + 3{\cdot}46 \cdot 10^{-3}(330 - 291)][0{\cdot}80 + 0{\cdot}058 \log c_2] - 2{\cdot}98 \cdot 10^{-3}(330 - 291)$$
$$= 0{\cdot}542, \text{ also: } c_2 = 1{\cdot}58 \cdot 10^{-4}$$

gewonnen wurde.

2. Die beiden homogenen Thermoeffekte an den Stellen B_1 im Metall und B_2 im Elektrolyten[1]). Nach allem, was wir über diese Effekte wissen, ist der erste so klein gegenüber der Grösse ε_c, dass wir ihn hier ausser acht lassen dürfen.

Für den thermoelektrischen Homogeneffekt E_{hom} im Elektrolyten geben E. D. EASTMAN[2]) sowie C. WAGNER[3]) folgende Formeln an:

$$\alpha) \qquad \frac{dE_{\text{hom}}}{dT} = -\frac{n_{Ag^\cdot} Q^*_{Ag^\cdot} - n_{NO_3'} Q^*_{NO_3'}}{TF},$$

bzw. integriert:

$$\beta) \qquad E_{\text{hom}}(T_2, T_1) = -\frac{n_{Ag^\cdot} Q^*_{Ag^\cdot} - n_{NO_3'} Q^*_{NO_3'}}{F} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Hierin bedeuten $n_{Ag^\cdot} = 0{\cdot}468$ und $n_{NO_3'} = 0{\cdot}532$ die Überführungszahlen der Ionen $Ag^\cdot$ und NO_3', und ferner $Q^*_{Ag^\cdot}$ und $Q^*_{NO_3'}$ die sogenannten Überführungswärmen dieser Ionen. Die genannten Grössen wurden bei der Integration näherungsweise als temperaturunabhängig betrachtet. Die Überführungswärmen sind nach E. D. EASTMAN[4]) unter gewissen Voraussetzungen näherungsweise abschätzbar. Für Alkaliionen werden Werte zwischen 0 bis + 300 cal, für Wasserstoffion etwa + 2800 cal geschätzt. Die Werte für $Ag^\cdot$ und NO_3' sind nicht mitgeteilt, doch dürften sie keinesfalls 3000 cal übersteigen, wahrscheinlich sogar unter 1000 cal liegen.

Wir berechnen E_{hom} (T_2, T_1) für folgende extreme Annahmen:

a) $Q^*_{Ag^\cdot} = +3000$; $Q^*_{NO_3'} = 0$
$E_{\text{hom}}(T_2, T_1) = -0{\cdot}008$ Volt,

b) $Q^*_{Ag^\cdot} = 0$; $Q^*_{NO_3'} = +3000$
$E_{\text{hom}}(T_2, T_1) = +0{\cdot}009$ Volt.

---

[1]) Die folgende Abschätzung stammt von Herrn Dr. C. WAGNER, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen. [2]) E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 292. 1928. [3]) C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3**, 629. 1929. **6**. 1930. [4]) E. D. EASTMAN, loc. cit.

3. Als weitere Potentialsprünge kommen die beiden an den Schabelektroden in Betracht. Trifft unsere ursprüngliche Annahme zu, so sollten diese, da sie ja Nullstellen des Schabeffekts darstellen, beide gleich Null sein.

In Summa hätten wir also in der betrachteten Kette die EMK

$$-0{\cdot}001-0{\cdot}008=-0{\cdot}009 \text{ Volt}$$

(Annahme a) bzw.

$$-0{\cdot}001+0{\cdot}009=+0{\cdot}008 \text{ Volt}$$

(Annahme b) zu erwarten. Tatsächlich wurde gemäss Fig. 9 $-0{\cdot}061$ Volt gefunden. Die erhebliche Diskrepanz weist darauf hin, dass die eingeführten Annahmen nicht zutreffen. Im besonderen scheint der Potentialsprung Metall | Lösung an den Schabelektroden nicht gleich Null zu sein[1]).

V. Versuch einer Interpretation.

Nachdem einerseits die Definiertheit und Reproduzierbarkeit der Schabeffekte festgestellt ist, andererseits sich gezeigt hat, dass der Umkehrpunkt der Schabströme nicht mit dem Phasengrenzpotential 0 zusammenfällt, wollen wir die Bedingungen untersuchen, die damit verträglich sind.

Wir denken uns unser Schabsystem längs der z-Achse in drei Teilgebiete zerlegt: die metallische Phase der Elektrode (I), das Phasengrenzgebiet (II), das sich wesentlich in den Elektrolyten, vielleicht auch etwas in die Elektrode erstreckt, und die homogene Elektrolytphase (III). Im statischen Zustand gilt überall die Poissonsche Gleichung:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2}=-\frac{4\pi}{D}\varrho. \tag{1}$$

In den Gebieten I und III ist jedesmal ψ konstant, also:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{\mathrm{I}}=0;\quad \left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{\mathrm{III}}=0;\quad \text{und}\quad \varrho_{\mathrm{I}}=0,\quad \varrho_{\mathrm{III}}=0. \tag{2}$$

Ein endlicher Potentialsprung ε kann nur im Gebiet II existieren; integrieren wir Gleichung (1) über das Gebiet II, so folgt:

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{\mathrm{III}}-\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_{\mathrm{I}}=-4\pi\int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{III}}\frac{\varrho}{D}\,dz=0. \tag{3}$$

[1]) Eine analoge Folgerung für die Phasengrenzfläche Quecksilber | Lösung findet sich bei J. Koenig und E. Lange (Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929, insbesondere S. 694).

Die „reduzierte" Ladungsdichte $\frac{\varrho}{D}$ muss, wenn $\varepsilon \lessgtr 0$, endliche positive und negative Werte annehmen, derart, dass Gleichung (3) erfüllt ist. Geht $\frac{\varrho}{D}$ als Funktion von z nur einmal durch den Nullpunkt, so existiert nur eine Doppelschicht, deren eine Belegung wir uns als Flächenladung der Elektrode, deren andere als Raumladung der Elektrolytgrenzschicht vorzustellen haben. Besteht nun der Schabvorgang in der Zerschneidung dieser Doppelschicht am Neutralpunkt, so muss nach unseren früheren Darlegungen das Verschwinden des Schabeffekts mit dem Nullpunkt des Phasengrenzpotentials ε zusammenfallen. Erfolgt die Zerschneidung nicht am Neutralpunkt, so wird bei endlichem ε zwar der Schabeffekt kleiner als im früheren Fall, aber der Nullpunkt des Schabeffekts müsste trotzdem mit dem des Potentials ε zusammenfallen. Dies trifft offenbar nicht zu.

Nun ist es aber durchaus möglich, dass $\frac{\varrho}{D}$ mehrmals sein Vorzeichen wechselt, wie aus Versuchen an ζ-Potentialen bekannt ist. Sowohl freie Ladungen durch vorzugsweise Ionenabsorption oder Polarisation des Lösungsmittels können hierfür verantwortlich gemacht werden. Das System lässt sich dann in zwei oder mehr Doppelschichten zerlegen, von denen nur eine die Flächenladung der Elektrode bildet. Diese Grenzdoppelschicht kann nun verschwinden, ohne dass gleichzeitig die anderen Null werden. In diesem Falle wäre ein Schabeffekt Null zu erwarten, während $\varepsilon \gtrless 0$ ist. Umgekehrt kann die Summe aller Doppelschichten verschwinden ($\varepsilon = 0$), während die Grenzdoppelschicht endlich ist und damit ein Schabeffekt auftritt. Mit anderen Worten: unsere Ergebnisse lassen sich durch die Existenz einer zweiten völlig im Elektrolyten verlaufenden Doppelschicht[1]) erklären.

Das in Fig. 3 angedeutete Verhalten des Schabeffekts in der Nähe des Umkehrpunktes (Zackenbildung) deutet nun direkt auf die Existenz solcher innerer Doppelschichten hin, und man könnte versuchen, aus dem speziellen Kurvenbild (Fig. 3) nähere Einzelheiten zu erschliessen. Indessen wäre das verfrüht, da der Schabvorgang einer Analyse schwer zugänglich ist; vielleicht ist die neuerdings von E. Lange und R. Berger[2]) verwandte, auch von uns[3]) versuchte

[1]) O. Stern, loc. cit. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **111**, 190. 1924. W. Wessel, Ann. Physik **77**, 21. 1925. Baur, Z. physikal. Ch. **103**, 39. 1923. [2]) E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 980. 1930. [3]) K. Bennewitz und J. Schulz, Z. physikal. Ch. **124**, 115. 1926.

Methode des Schabens kontinuierlich rotierender Elektroden geeigneter. Jedenfalls scheint die Auslotung der Phasengrenzschicht durch weitere Ausbildung der Schabmethoden experimentell durchaus möglich zu sein.

Ist die hier gegebene Interpretation richtig, so bedeutet der Umkehrpunkt des Schabeffekts das Verschwinden der Oberflächenladung, nicht dagegen ohne weiteres das des Phasengrenzpotentials.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Apparatur beschrieben, um eine quantitative Reproduzierbarkeit der Schabversuche zu erreichen.

2. Bei den Schabversuchen in reiner Silbernitratlösung ergibt sich ein Umkehrpunkt der Schabströme in einer Lösung von dem Wasserstoffpotential $\varepsilon_H = +0{\cdot}605 \pm 0{\cdot}01$ Volt. In der Nähe des Umkehrpunktes treten Stromstösse verschiedener Richtung auf. Auf diese Zackenbildung und ihre Beziehung zum Umkehrpunkt wird näher eingegangen.

3. Es wird der Einfluss des Widerstandes im äusseren Stromkreis auf die Schabeffekte untersucht.

4. Versuche mit zusätzlichen Elektrolyten ergeben, dass die Zusätze von „indifferentem" KNO_3 keinen Einfluss auf die Lage des Umkehrpunktes haben, dass sich dagegen bei Zusatz von Salzen, die mit dem Silbernitrat in Reaktion treten, der Umkehrpunkt in verschiedener Weise verschiebt.

5. Um die Veränderlichkeit des Schabeffekts mit der Temperatur bestimmen zu können, werden Thermoketten gemessen.

6. Die nach den Gleichungen von Gouy und Chapman berechneten Temperatureffekte entsprechen qualitativ den experimentell ermittelten. Die EMK einer aus Schabkreisen zusammengesetzten Thermokette weicht indessen vom theoretischen Wert wesentlich ab. Daraus wird geschlossen, dass das Phasengrenzpotential am Umkehrpunkt nicht Null ist.

7. Die in der Nähe des Umkehrpunktes beobachtete Zackenbildung lässt sich vielleicht durch das Auftreten verschiedener Ladungsschichten in der Lösung erklären.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. chem. Laborat. d. Universität.
Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Existiert auf den Schmelzdiagrammen binärer Systeme[1]) ein mittlerer horizontaler Teil zwischen zwei eutektischen Punkten?

Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von N. A. Puschin und I. I. Rikovski.

Von

R. Kremann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 31.)

Es wird die Beweiskraft der Angaben von N. A. Puschin und I. I. Rikovski auf Grund des Vergleichs mit den Ergebnissen zahlreicher anderer von Puschin und Rikovski nicht genannter Autoren, sowie älterer Daten von Puschin selbst bezweifelt, wofür auch die theoretisch gänzlich falsche Deutung der eigenen Versuche der genannten Autoren am System *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin spricht.

Es wird somit die Existenz des im Titel genannten, von R. Kremann und seinen Mitarbeitern öfters beobachteten Typus eines Schmelzdiagramms als eines Grenzfalls aufrecht erhalten.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich bei dem Zustandsdiagramm des Systems *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin gefunden, dass der der äquimolaren Verbindung beider Stoffe entsprechende Ast infolge ihrer hohen Dissoziation im Schmelzfluss, zwischen 42 und 60 Molproz. Naphthalin so flach verläuft, dass die Eutektika zwischen der Verbindung und den Komponenten mit 50·5° und 50·3° praktisch gleiche Temperatur haben und sich von dem schwach ausgeprägten Maximum nur wenig unterscheiden, so dass wir diesen Ast als praktisch horizontal verlaufend ansprechen können.

In weiterer Folge haben wir eine Reihe von Fällen auffinden können, bei denen ein praktisch horizontales, zwischen zwei Eutektika praktisch gleicher Temperatur liegendes Stück des Schmelzdiagramms, eine stark dissoziierte Verbindung, häufig relativ geringen Bereiches primärer Abscheidung kennzeichnend, vorliegt, und zwar unter anderem bei den Systemen:

m-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin[2]) mit einem horizontalen Stück zwischen 65 und 71 Gewichtsproz. *m*-Dinitrobenzol bei 58°.

m-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin[2]) mit einem horizontalen Stück zwischen 40 und 50 Gewichtsproz. *m*-Dinitrobenzol bei 36°.

[1]) N. A. Puschin und I. I. Rikovski, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 257. 1930.
[2]) R. Kremann und Strohschneider, Monatsh. Ch. **39**, 525. 1918.

Benzamid—*m*-Nitrophenol[1]) mit einem horizontalen Stück zwischen 37 und 43 Gewichtsproz. Benzamid bei 38·7°.

Benzamid—*m*-Nitrosodimethylanilin[2]) mit einem horizontalen Stück zwischen 23 und 30 Gewichtsproz. Benzamid bei 65°.

Benzophenon—Pikrinsäure[3]) mit einem horizontalen Stück zwischen 29 und 37·5 Gewichtsproz. Pikrinsäure bei 27°.

N. A. Puschin und I. I. Rikovski behaupten auf Grund ihrer Versuche einerseits, dass die Zustandsdiagramme der genannten fünf Systeme bloss aus den Erstarrungskurven der reinen Komponenten bestehen, die sich in einem eutektischen Punkte schneiden, andererseits, dass im System *m*-Dinitrophenol—Naphthalin der der Verbindung beider Komponenten entsprechende Ast nicht durch ein schwach abgeflachtes Maximum zwischen zwei Eutektika praktisch gleicher Temperatur in oben angegebener Lage verläuft, sondern von einem Umwandlungspunkt bei 48 Molproz. Naphthalin und 50·5° stetig fallend zu dem Eutektikum mit Naphthalin bei 49·3° und 59·8 Molproz. Naphthalin verläuft.

Bevor ich auf die Diskussion der Versuchsergebnisse von N. A. Puschin und I. I. Rikovski eingehe, möchte ich kurz einiges über die Fehlerrichtung bei der Bestimmung der Gleichgewichtspunkte in konzentrierten Systemen mit organischen Komponenten, je nach der angewandten Methode, sagen.

Die Bestimmung der Beginnpunkte der Kristallisation kann einmal durch Ermittlung der Temperaturen des Auftretens der ersten Kristalle erfolgen. Durch Unterkühlung können, ebenso wie bei der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven auch nach dieser Methode die Punkte wohl zu tief ausfallen, wie Puschin und Rikovski bezüglich der von uns bestimmten Punkte meinen, aber je nach der Individualität des Beobachters mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ebenso zu hoch, indem infolge des Temperaturgefälles vom Ablesethermometer nach den Gefässwänden an diesen sich Kristalle abscheiden können, die durch Rühren in der Flüssigkeit infolge ihrer geringen Lösungsgeschwindigkeit etwas oberhalb der Schmelztemperatur verteilt bleiben können, so dass das Thermometer eben eine höhere Temperatur (Überhitzung) anzeigt, ähnlich wie das in der Regel bei der Bestimmung

[1]) R. Kremann und A. Auer, Monatsh. Ch. **39**, 462. 1918. [2]) R. Kremann und O. Wlk, Monatsh. Ch. **40**, 62. 1919. [3]) R. Kremann und H. Markl, Monatsh. Ch. **41**, 43. 1920.

der Gleichgewichtstemperatur durch Beobachtung des Verschwindens der letzten Kristalle zutrifft.

Ich kann daher mit der gleichen Berechtigung a priori vermuten, dass die Werte von Puschin und Rikovski höher liegen, als der als wahr angenommenen, ausgezogenen schematischen Kurve 1 in Fig. 1 entspricht, also wie die gestrichelte Kurve 2 verlaufen, während, wenn Unterkühlungen — wie dies Puschin und Rikovski von unseren Messungen meinen — vorliegen, die Kurve etwa wie die punktierte Kurve 3 verlaufen würde, falls der Verlauf 1 wahr ist, bzw. wie die ausgezogene Kurve 1, wenn die Kurve 2 die wahre ist, wie Puschin und Rikovski auf Grund ihrer Versuche annehmen.

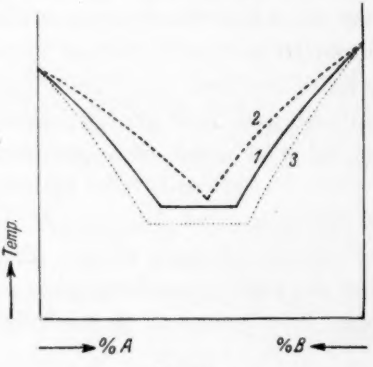


Fig. 1.

Die Unterschiede der nach verschiedenen Methoden ermittelten Gleichgewichtstemperaturen können, wie jeder weiss, der sich vielfach mit der Aufnahme binärer Zustandsdiagramme organischer Komponenten beschäftigt hat, je nach der Individualität ihrer Komponenten und der Steilheit des Verlaufs der Schmelzlinien, oft mehrere, ja viele Grade betragen, und wir haben in solchen Fällen bei den vielen Hundert aufgenommenen Systemen bei kleinen Unterschieden von 1° bis 2° die Mittelwerte angegeben bzw. bei grösseren Unterschieden dem Ergebnis jener Methode das grössere Gewicht beigemessen, welches nach der Individualität des Systems den grösseren Wahrscheinlichkeitswert besitzt.

Im Falle stark dissoziierter Verbindungen sehr geringen, wenige Prozente umfassenden Existenzbereiches wäre es natürlich selbst bei einer geringen Fehlergrenze von 1° bis 2° schon von vornherein nicht unmöglich, dass infolge Unterkühlung statt des wirklich vorliegenden Kurvenverlaufs 2 ein Verlauf 1 vorgetäuscht würde, was z. B. im System Benzamid—Nitrosodimethylanilin mit einem Abscheidungsbereich der Verbindung von 7%, und beim System *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin mit einem Abscheidungsbereich der Verbindung von 6% der Fall sein könnte. Eine Verallgemeinerung auch auf solche Fälle, wo das Existenzbereich stark dissoziierter Verbindungen grösser ist, wie dies Puschin und Rikovski auf Grund ihrer Versuche

tun, erscheint jedoch ungerechtfertigt, und es ist zu vermuten, dass bei denselben durch Überhitzungserscheinungen ein Kurvenverlauf 2 vorgetäuscht wird, während der Wirklichkeit doch der Kurventypus 1 entspricht.

Für diese Auffassung sprechen folgende Umstände:

1. Zur Vermeidung der obenerwähnten Unterkühlungserscheinungen, die sowohl bei der Bestimmung der primären Erstarrung durch Beobachtung des Auftretens der ersten Kristalle, sowie aus Zeitabkühlungskurven, als auch bei der Ermittlung der sekundären eutektischen Kristallisation auf denselben bei Systemen organischer Komponenten stärker in Erscheinung treten, als bei Systemen mit Metallkomponenten, und zwar infolge schlechten Wärmeleitungsvermögens, geringer Kristallisationsfähigkeit und oft besonders stärkerer individueller Neigung zur Unterkühlung, hat H. Rheinbold mit Kurt Henning und Mariette Kircheisen[1]) zur Bestimmung der Temperatur des Eutektikums und der beginnenden Kristallisation eine Methode der Ermittlung des „Auftaupunktes" bzw. des Schmelzpunktes im Schmelzröhrchen ausgearbeitet und bei zahlreichen Systemen grundsätzliche Übereinstimmung seiner Auftauschmelzdiagramme mit den nach anderen Methoden aufgenommenen Zustandsdiagrammen erhalten.

Im besonderen hat H. Rheinbold mit Henning im System Nitrosodimethylanilin—Benzamid, also einem System des obenerwähnten geringen Existenzbereiches, ebenso wie R. Kremann und Wlk, einen horizontalen, einer Verbindung beider Komponenten entsprechenden Ast festgestellt zwischen den Eutektika bei 23 und 30% Benzamid und einer praktisch gleichen Temperatur von 66·5° bis 67°, während R. Kremann und O. Wlk[2]) bei gleicher Konzentrationslage eine etwas tiefere Temperatur von 65° für das Horizontalstück fanden.

Auch im System *m*-Oxybenzaldehyd—Pikrinsäure fanden Rheinbold und Mariette Kircheisen zwischen zwei Eutektika bei 28 und 73·5% Oxybenzaldehyd einen 90° entsprechenden horizontalen Ast, während R. Kremann und Pogantsch[3]) denselben bei 88° bis 89° zwischen 27 und 74 Gewichtsproz. Oxybenzaldehyd liegend finden.

---

[1]) H. Rheinbold, Kurt Henning und Mariette Kircheisen, J. pr. Ch. **219**, 242 bis 272. 1925. [2]) R. Kremann und O. Wlk, Monatsh. Ch. **40**, 70. 1919. [3]) R. Kremann und K. Pogantsch, Monatsh. Ch. **44**, 170. 1923.

Die Übereinstimmung ist also bei der oben skizzierten Fehlergrenze eine ganz vorzügliche. Entsprechend der Anwendung der „Auftaumethode" liegen die Gleichgewichtstemperaturen bei den Versuchen von RHEINBOLD und seinen Mitarbeitern naturgemäss etwas höher als bei unseren Versuchen, bei denen aus oben geschilderten Gründen eher auf Unterkühlungserscheinungen zu schliessen ist.

Schon auf Grund dieser Übereinstimmung der Resultate verschiedener unabhängiger Beobachter mit grundsätzlich verschiedenen Methoden ist anzunehmen, dass das horizontale Stück in den beiden genannten Systemen also der Kurventypus 1 bzw. 3 in Fig. 1 der Wirklichkeit entspricht, und nicht auf Unterkühlung zurückzuführen ist, sondern es sich vielmehr um durch Überhitzung entstellte Versuche bei PUSCHIN und RIKOVSKI handelt, wenn diese Autoren z. B. im System *p*-Nitrosodimethylanilin—Benzamid nur ein einfaches Eutektikum bei 69° und 76·2% *m*-Nitrosodimethylanilin und kein horizontales Stück der Schmelzlinie finden.

Die aus diesem Tatsachenbestand abzuleitende Vermutung, dass die Feststellung der Herren N. PUSCHIN und I. RIKOVSKI auch in den übrigen vier von ihnen untersuchten Systemen durch zu hoch bestimmte Temperaturpunkte vorgetäuscht werden, gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch

2. ihre Untersuchung des Systems *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin und die Deutung ihrer Versuchsergebnisse.

Wie leicht es passieren kann, statt eines einer Verbindung geringeren Existenzbereiches entsprechenden horizontalen Stückes nur ein einfaches Eutektikum, jedenfalls durch Bestimmung überhitzter Punkte, zu realisieren, geht aus dem Umstand hervor, dass N. PUSCHIN[1]) in der Meinung, dass die Methode von HEPP[2]) „präparativ eine äquimolare Verbindung beider Komponenten" herzustellen, wenig überzeugend sei und die Richtigkeit meines „Diagramms zu bezweifeln" sei, zunächst unter Mitwirkung von B. KITRAN ein einfaches Eutektikum bei 51° und 56 Molproz. Naphthalin festgestellt hatte, statt des von mir beobachteten, praktisch horizontalen, in Wirklichkeit zwischen 50·5° und 50·3° und 42 und 60% Naphthalin durch ein ganz schwach ausgeprägtes Maximum bei 50 Molproz. verlaufenden, also in Übereinstimmung mit HEPP eine äquimolare Verbindung beider Komponenten kennzeichnenden Stückes.

[1]) N. PUSCHIN, Z. physikal. Ch. **124**, 16. 1926. [2]) HEPP, Lieb. Ann. **215**, 379. 1882.

Der von mir beobachtete Verlauf und damit die Existenz einer äquimolaren Verbindung wurde grundsätzlich späterhin von E. Skau[1]) bestätigt, der im Zustandsdiagramm *m*-Dinitrobenzol—Naphthalin ein zwischen den beiden Eutektika bei 50·8° bzw. 46·3% und 49·7° und 59·5 Molproz. Naphthalin, bei 50 Molproz. Naphthalin und 51·2°, durch ein Maximum verlaufendes, also wieder einer äquimolaren Verbindung beider Komponenten entsprechendes Stück des Zustandsdiagramms festgestellt hatte.

Der Fehler zwischen Skaus und meinen Versuchen übersteigt in diesem Teil den obenerwähnten Fehler von 1° nicht. In ganz ähnlicher Weise hat auch F. Olivari[2]) die Existenz einer äquimolaren Verbindung festgestellt, mit einem maximalen Schmelzpunkt von 50·5° und einem Eutektikum mit Dinitrobenzol bei 50·3° und 42% Naphthalin sowie einem Eutektikum mit Naphthalin bei 49·5° und 59% Naphthalin. Nach Skau sowohl als nach Olivari ist der Verlauf der Schmelzlinie konvexer als nach meinen Versuchen, kennzeichnet aber stets eine äquimolare Verbindung beider Komponenten mit einem homogenen maximalen Schmelzpunkt, wie das bei meinen Versuchen auch der Fall ist.

Ohne Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Autoren — die Zitate ihrer Arbeiten finden sich in den betreffenden Tabellen der Ergänzungsbände des Landolt-Börnstein — haben nun Puschin und Rikovski im Gegensatz zu den früheren Versuchen von Puschin und B. Kitran statt des einfachen Eutektikums doch einen einer Verbindung beider Komponenten entsprechenden Ast des Zustandsdiagramms festgestellt, der aber im Gegensatz zu den Versuchen von mir, E. Skau und F. Olivari nicht durch ein mehr oder minder stark abgeflachtes Maximum zwischen zwei Eutektika verläuft, sondern — der Leser beachte dies — von einem Umwandlungspunkt bei 50·5° und 48 Molproz. Naphthalin zu einem Eutektikum mit Naphthalin bei 49·3° und 59·8 Molproz. Naphthalin stetig absinkend verläuft. Diese unterschiedliche Beobachtung rechtfertigt aber durchaus nicht die Deutung dieser Versuchsergebnisse durch die Herren Puschin und Rikovski.

Wenn man selbst ihren Versuchen gegenüber den aller übrigen Autoren den grössten Wahrscheinlichkeitswert zubilligt, müsste man

---

[1]) E. Skau, J. Am. chem. Soc. **52**, 945. 1930. [2]) F. Olivari, Rend. d. Soc. Chim. Ital. II, **3**, 1911. Chem. Ztrblt. **1913**, I, 2001.

erwarten von ihnen zu hören, dass bei einem solchen Verlauf niemals eine äquimolare Verbindung vorliegen kann. Denn bei dem von ihnen festgelegten Verlauf würde der Schmelzpunkt der von ihnen gleichwohl als äquimolar angenommenen Verbindung durch die eine Komponente (*m*-Dinitrobenzol) ein wenig erhöht, durch die andere (Naphthalin) aber etwas stärker erniedrigt werden, ein meines Wissens bislang experimentell unbeobachteter und theoretisch unmöglicher Fall.

Vielmehr hätten N. Puschin und Rikovski folgerichtig annehmen müssen, dass keine äquimolare, sondern eine *m*-dinitrobenzolreichere Verbindung auf Grund ihres Diagramms anzunehmen wäre. Eine solche Annahme ist aber abgesehen von Wahrscheinlichkeitsgründen deshalb nicht zu machen, da ja Hepp präparativ die Existenz einer äquimolaren Verbindung festgestellt hatte, die nicht wegzuleugnen ist.

Es steht also die von N. Puschin und I. Rikovski gegebene Deutung ihrer eigenen Versuchsergebnisse in krassem Widerspruch mit der Theorie, ganz in ähnlicher Weise, wie dies z. B. auch bezüglich der Versuchsergebnisse von Puschin mit Grebenschikov[1]) über den isotropischen (adiabatischen) Temperatureffekt des Wassers nach den Ausführungen von K. Umpfenbach[2]) der Fall ist, indem deren Messungen in einigen Punkten mit sicher bekannten Wassereigenschaften durchaus nicht in Übereinstimmung stehen.

[1]) N. Puschin und Grebenschikov, J. chem. Soc. London, **123**, 2717. 1921.
[2]) K. Umpfenbach, Z. techn. Physik **12**, 26ff. 1931.

Graz, Institut für theoretische und physikal. Chemie der Universität.

Haftfestigkeit und Natur des von den Platinmetallen sorbierten Wasserstoffs.

Von

Erich Müller und Kurt Schwabe.

(Mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Wissenschaft.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 31.)

Sämtliche Platinmetalle nehmen grosse Mengen Wasserstoff auf, die denen vom Palladium sorbierten nicht nachstehen, wenn ihre Oxyde mit gasförmigem Wasserstoff bei niedriger Temperatur reduziert worden sind. Bei Entspannung auf sehr kleine Drucke wird dieser Wasserstoff vom Palladium völlig, vom Platin teilweise, vom *Rh*, *Ru*, *Ir* und *Os* nicht wieder abgegeben. Der druckabhängig aufgenommene Wasserstoff ist im Innern molsorbiert, der druckunabhängig gebundene an der Oberfläche atomsorbiert.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde berichtet, dass sämtliche Platinmetalle grosse Mengen Wasserstoff aufnehmen, die den vom Palladium sorbierten nicht nachstehen, sie sogar übertreffen können, wenn sie im feinverteilten Zustand vorliegen. Ein hoher Dispersitätsgrad wurde dadurch erzielt, dass die Oxyde bei niedriger Temperatur mit überschüssigem Wasserstoff zusammengebracht wurden, wobei ein Teil zur Reduktion verbraucht, ein anderer sorbiert wurde.

In der Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse[1]) mit denen anderer zusammengestellt und zwar handelt es sich um Maximalwerte.

Tabelle 1.

Name des Metalls		*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Os*	*Ir*	*Pt*
1 Volumen Metall sorbiert Vol. H_2	nach früheren Messungen	15[2])	114[2])	900[3])	70[2])	140[2])	160[2])
	nach unseren Messungen	1500	1240	940	1060	1100	760
1 Atom Metall sorbiert Atome H_2 . .	nach unseren Messungen	1·12	0·93	0·77	1·26	0·84	0·61

Beim Platin und Palladium war bisher bekannt, dass die bei gegebener Temperatur sorbierte Gasmenge eine Funktion des Druckes ist. Bei den anderen Platinmetallen war darüber nichts bekannt. Wir unternahmen es deshalb zu untersuchen, ob und wie der von diesen

[1]) Z. Elektrochem. **35**, 165. 1929. [2]) Gutbier. [3]) Firth.

bei Atmosphärendruck aufgenommene Wasserstoff bei Druckminderung wieder abgegeben wird und zogen ausser den Metallen Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium auch nochmals Platin und Palladium in den Kreis der Untersuchung, um einen Vergleich sämtlicher Platinmetalle direkt zu ermöglichen.

1. Messvorrichtung und Messmethode.

Aus Vorversuchen ging hervor, dass in vielen Fällen eine sehr bedeutende Druckverminderung angewendet werden musste, um den Metallen merkliche Mengen des aufgenommenen Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur zu entziehen. Deshalb erwies sich eine Appa-

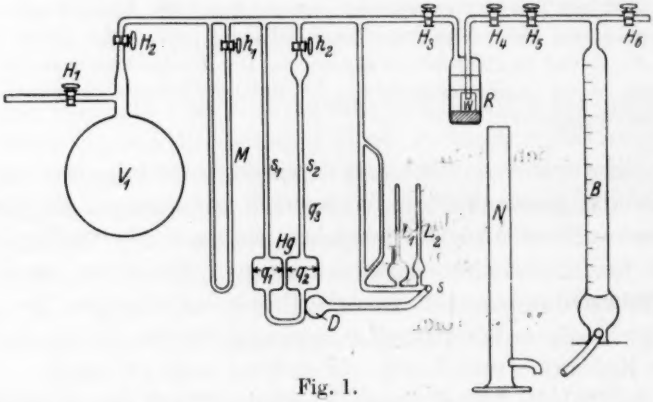


Fig. 1.

ratur als nötig, die einmal die Erzeugung hoher Vakua und weiter die Messung der Drucke innerhalb eines sehr grossen Intervalls gestattete. Die endgültigen Versuche wurden mit der in Fig. 1 gezeichneten Anordnung durchgeführt.

V_1 ist ein Rezipient, der einerseits an die Vakuumpumpe (anfangs wurde eine TÖPLER-Pumpe, später eine Quecksilberdiffusionspumpe nach VOLMER benutzt), andererseits an ein System von Manometern angeschlossen war, gegen die er durch die Hähne H_1 und H_2 abgeschlossen werden konnte. Volumen durch Auswägen mit Wasser bestimmt $= 3704\ \text{cm}^3$.

Ausser dem gewöhnlichen Quecksilbermanometer M war noch ein Ölmanometer nach HUYGENS Hg angebracht, dessen Messbereich dadurch in sehr weiten Grenzen variiert werden konnte, dass der Schenkel s_2 nicht abgeschmolzen, sondern an die Apparatur mit an-

geblasen war und durch Hahn h_2 abgeschlossen werden konnte. Es liess sich so von jedem beliebigen (bekannten) Anfangsdruck aus die Druckänderung über einen Bereich von ~ 30 mm messen. Geht man allerdings von hohen Anfangsdrucken aus (> 50 mm Hg), so werden die Ablesungen wegen der nicht mehr zu vernachlässigenden Kompression im Schenkel s_2 fehlerhaft. 1 mm Quecksilber entsprechen 14·36 mm Öl nach der Formel[1]):

$$\Delta p = \Delta h \left[\left(1 - \frac{q_3}{q_2}\right) \frac{d_{Öl}}{d_{Hg}} + \frac{q_3}{q_2} \left(1 + \frac{q_2}{q_1}\right) \right].$$

Δp ist die Druckänderung in Millimeter Quecksilber, die einer Verschiebung des Ölmeniscus um Δh mm entspricht, $d_{Öl}$ bzw. d_{Hg} sind die Dichten des Öls bzw. Quecksilbers bei der gleichen Temperatur, q_3, q_2, q_1 die Querschnitte an den in der Fig. 1 mit diesen Buchstaben bezeichneten Stellen. $\frac{q_3}{q_2}$ war $1/400$, $\frac{q_1}{q_2} = 1$. Es wurde im Vakuum ausgekochtes Olivenöl von der Dichte $d_{Öl}^{20°} = 0{\cdot}9117$ verwendet.

An die Apparatur waren dann noch die beiden MacLeod-Manometer L_1 und L_2 angeblasen, die mittels ein und desselben Niveaurohres D betätigt wurden. Letzteres war in dem Schliff s drehbar. Diese Manometer wurden durch Auswägen mit Quecksilber geeicht. L_1 besass ein Messbereich von $\sim 10^{-4}$ bis 0·3 mm Hg, L_2 ein solches von 10^{-3} bis 2 mm Hg. Das Volumen des durch die Hähne H_2 und H_3 begrenzten „Manometerraumes" wurde durch Druckverteilung zu 165·3 cm³ bestimmt.

Ist bei geschlossenem H_2 und H_3 im Rezipienten z. B. der Druck p_1 mm, das Volumen v_1, im Manometerraum p_2 und v_2, und ergibt sich beim Öffnen von H_2 ein Ausgleichsdruck p_3, so ist:

$$v_2 = \frac{v_1(p_1 - p_3)}{p_3 - p_2}.$$

An den Manometerraum schliesst sich der Reaktionsraum R an, ein Glasgefäss mit eingeschliffener Kappe, in dem sich das Wägegläschen W mit dem betreffenden Metalloxyd befindet und auf dessen Boden eine Schicht Phosphorpentoxyd liegt, welches das bei der Reaktion zwischen Oxyd und Wasserstoff gebildete Wasser entfernt.

Das Volumen des Reaktionsraumes R von H_3 bis H_4 wurde bei jedem Versuch durch Evakuieren desselben und Einfüllen von

[1]) Ostwald-Luther-Drucker, Physikochemische Messungen, 5. Aufl., S. 208.

Stickstoff aus der HEMPELschen Gasbürette B bis zur Erreichung von Atmosphärendruck ermittelt.

Die Bürette war an die übrige Apparatur angeblasen und konnte durch die Hähne H_5 und H_6 von der übrigen Apparatur abgeschlossen werden.

Hinter H_6 schliesst sich dann ein System von Waschflaschen an, das der Reinigung der aus Bomben entnommenen Gase (Stickstoff und Wasserstoff) dient.

Das Reaktionsgefäss R war in einem Durchflussthermostaten untergebracht, dessen Temperatur auf $20 \pm 0{\cdot}05°$ konstant gehalten und dem dauernd neues Wasser zugeführt wurde. Das hier abfliessende Wasser passierte dann den Glasmantel, mit dem die HEMPELsche Bürette umgeben war, und danach ein grosses, wärmeisoliertes Gefäss, in dem sich der Rezipient V_1 befand. So konnten die temperaturunempfindlichen Teile des Apparats konstant auf 20° C gehalten werden.

Es wurde nun zunächst genau so, wie früher beschrieben, in W eine gewogene Menge des wohldefinierten Oxyds gebracht und die Menge des Wasserstoffs bestimmt, welche von ihm aufgenommen wurde. Nach Abzug des auf die Reduktion entfallenden Anteils ergab sich das sorbierte Wasserstoffvolumen. Nunmehr wurde folgendermassen verfahren:

1. Bei geschlossenem Hahn H_3 wurde der Wasserstoff im Reaktionsraum R mit Hilfe des Niveaurohres N genau auf Atmosphärendruck gebracht und H_4 geschlossen. Am Barometer abgelesen p_3, Volumen v_3 bekannt.

2. Durch die Pumpe wurde im Rezipienten- und Manometerraum ein verminderter Druck p_1 erzeugt und H_1 geschlossen. Volumen v_1 und v_2 bekannt.

3. Nun wurde H_3 geöffnet, während H_1 und H_4 geschlossen blieben und der Ausgleichsdruck p' gemessen. Der Ausgleichsdruck p würde, wenn von dem Metall kein Wasserstoff abgegeben würde, sich zu:

$$p = \frac{p_1(v_1 + v_2) + p_3 v_3}{v_1 + v_2 + v_3}$$

ergeben. Ist der tatsächlich gemessene Ausgleichsdruck p' von dem berechneten p verschieden, so ergibt sich das vom Metall abgegebene Volumen v_a in Kubikzentimeter für 0° C und 760 mm zu:

$$v_a = \frac{(p' - p)(v_1 + v_2 + v_3) \cdot 273}{293 \cdot 760}.$$

Der Ausgleichsdruck p' war meistens erst im Laufe mehrerer Stunden konstant. Nachdem er notiert war, wurde H_3 geschlossen und nach Öffnen von H_1 Rezipient- und Manometerraum auf einen noch kleineren Druck gebracht, wieder H_1 geschlossen und H_3 geöffnet. Nun wurde der konstante Ausgleichsdruck abgewartet und unter Zugrundelegung des berechneten Wertes abermals das abgegebene Volumen Wasserstoff berechnet usw.

Nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieser Operation gelangte man schliesslich zu einem Druck von $\sim 10^{-4}$ mm, sofern nicht merkliche Mengen Gas abgegeben wurden und der Anfangsdruck in V_1 $< 10^{-4}$ mm war.

Die anschliessende Gasaufnahme bei wachsendem Wasserstoffdruck wurde in folgender Weise gemessen. Nach Schliessen von H_3 und Öffnen von H_4 und H_5 wurden n cm³ Wasserstoff vom Barometerdruck b in R aus der Bürette eintreten gelassen und H_4 geschlossen. Wenn vom Metall kein Wasserstoff aufgenommen wurde, sollte nach Öffnen von H_3 die Druckzunahme p sein:

a) bei geschlossenem H_2 $p = \dfrac{b \cdot n}{v_2 + v_3}$,

b) bei geschlossenem H_1 und geöffnetem H_2: $p = \dfrac{b \cdot n}{v_1 + v_2 + v_3}$.

War die gemessene Druckzunahme p', so waren:

$$v_k = \frac{(p - p')(v_2 + v_3) \cdot 273}{293 \cdot 760} \text{ bzw. } = \frac{(p - p')(v_1 + v_2 + v_3) 273}{293 \cdot 760}$$

reduzierte Kubikzentimeter Wasserstoff aufgenommen worden.

Messgenauigkeit. Um sich vor Fehlern durch Undichtigkeiten zu schützen, wurden nur Messungen angestellt, nachdem zuvor die Apparatur auch bei Bewegung der Hähne mindestens 1 Tag auf 10^{-4} mm geblieben war. Die Druckablesungen konnten mit einer Genauigkeit von $^1/_{100}$ mm gemacht werden. Danach konnte man das Volumen, das aufgenommen oder abgegeben wird, mit einer Genauigkeit von 0·05 bzw. 0·0026 cm³ bestimmen, je nachdem man den Druck im Reaktions-, + Manometer-, + Rezipientenraum oder nur in den ersten beiden misst.

2. Ergebnisse.

In Tabelle 2 finden sich die Resultate für Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium, in Tabelle 3 die für Platin und in Tabelle 4 die für Palladium.

Wir stellen hier überraschenderweise einen scharfen Gegensatz fest zwischen den erstgenannten vier Metallen und dem Palladium, indem jene fast keinen Wasserstoff abgeben, dieses sämtlichen abgibt, während das Platin eine Zwischenstellung einnimmt. Dies geht am besten aus der kurzen Übersicht in Tabelle 5 hervor. Hier sind angegeben die Prozente des direkt nach der Reduktion der Oxyde aufgenommenen Wasserstoffs, die festgehalten, d. h. bei den kleinsten Drucken nicht abgegeben werden in der ersten Horizontalreihe, in der zweiten die, die abgegeben werden. In den letzten beiden Reihen schliesslich ist angegeben, wieviel Prozente des abgegebenen Wasserstoffs reversibel und wieviel irreversibel abgegeben wurden. In der Tabelle 2 sind die Werte für den bei Drucksteigerung wieder aufgenommenen Wasserstoff nicht besonders angeführt, weil überhaupt kein Gas wieder aufgenommen wurde.

Tabelle 2.

Nach Reduktion des Oxyds vom Metall aufgenommen bei Atm.-Dr.	I. Ruthenium				II. Rhodium			
	Versuch 1: 0·3895 g *Ru*		Versuch 2: 0·3957 g *Ru*		Versuch 1: 0·2210 g *Rh*		Versuch 2: 0·3623 g *Rh*	
	cm^3 20·11	cm^3/Atom 5250	cm^3 25·17	cm^3/Atom 6470	cm^3 13·34	cm^3/Atom 6220	cm^3 12·92	cm^3/Atom 3670
Bei mm *Hg*	Abgabe		Abgabe		Abgabe		Abgabe	
28·8	0	0	—	—	—	—	—	—
7·7	0	0	0	0	0	0	0	0
0·4 —0·5	0·29	76	—	—	—	—	0	0
0·1 —0·2	0·27	70	0·86	221	0·40	190	0·25	71
0·02 —0·05	0·47	120	—	—	0·17	79	0·09	25
0·002—0·008	—	—	0	0	0·12	56	0·04	12
$<10^{-4}$—0·0009	—	—	0	0	—	—	—	—
In Summa abgegeben:	1·03	269	0·86	221	0·69	320	0·38	108

Nach Reduktion des Oxyds vom Metall aufgenommen bei Atm.-Dr.	III. Osmium				IV. Iridium	
	Versuch 1: 0·7312 g *Os*		Versuch 2: 0·4250 g *Os*		0·4292 g *Ir*	
	cm^3 12·66	cm^3/Atom 3310	cm^3 13·18	cm^3/Atom 5920	cm^3 16·14	cm^3/Atom 7260
Bei mm *Hg*	Abgabe		Abgabe		Abgabe	
28·8	—	—	—	—	—	—
7·7	0	0	0	0	0	0
0·4 —0·5	0·25	65	—	—	0	0
0·1 —0·2	0·06	16	0·42	189	—	—
0·02 —0·05	0·18	48	0·18	81	0	0
0·002—0·008	—	—	0·15	67	—	—
$<10^{-4}$—0·0009	—	—	—	—	0	0
In Summa abgegeben:	0·49	128	0·75	337	0	0

Tabelle 3.

Nach Reduktion des Oxyds vom Metall aufgenommen bei Atm.-Dr.	V. Platin					
	Vers. 1: 0·6121 g *Pt*		Vers. 2: 0·4348 g *Pt*		Vers. 3: 0·6830 g *Pt*	
	cm^3 10·34	cm^3/Atom 3300	cm^3 9·64	cm^3/Atom 4330	cm^3 12·94	cm^3/Atom 3700
Bei mm *Hg*	Abgabe		Abgabe		Abgabe	
22	—	—	0	0	—	—
8·4—8·6	2·88	918	1·87	840	4·39	1260
0·2—0·3	2·21	704	0·77	345	2·23	640
0·01—0·05	1·09	347	0·46	205	0·35	101
0·001—0·008	—	—	0	0	0·08	23
10^{-4}	—	—	0	0	—	—
In Summa abgegeben:	6·18	1970	3·10	1400	7·05	2020
Bei mm *Hg*	Aufnahme		Aufnahme		Aufnahme	
0·36	0·63	200	—	—	0·48	138
0·73	—	—	—	—	0·24	69
6·50	—	—	—	—	0·46	132
12·9	—	—	—	—	0·25	70
20·1	—	—	—	—	0·17	50
750	2·29	730	1·18	530	0·60	172
In Summa aufgenommen:	2·92	930	1·18	530	2·20	631

Tabelle 4.

Nach Reduktion des Oxyds vom Metall aufgenommen bei Atm.-Dr.	VI. Palladium			
	Versuch 1: 0·5511 g *Pd*		Versuch 2: 0·4831 g *Pd*	
	cm^3 47·09	cm^3/Atom 9120	cm^3 49·35	cm^3/Atom 10900
Bei mm *Hg*	Abgabe		Abgabe	
12·78—14·0	24·92	4830	25·22	5560
9·59	15·91	3080	—	—
1·1—4·18	6·02	1170	19·43	4280
0·1—0·8	—	—	4·30	940
0·01—0·08	0·04	8	0·32	74
0·001—0·008	0·00	0·0	0·07	15
In Summa abgegeben:	46·89	9080	49·35	10900
Bei mm *Hg*	Aufnahme		Aufnahme	
0·1—0·3	0·83	160	0·40	90
2·0—3·0	1·25	240	1·78	390
6	1·16	225	1·68	370
9·7	3·73	720	4·95	1100
10	—	—	10·18	2240
13·0—14·4	17·06	3300	11·67	2570
16·7	18·42	3570	5·72	1260
750	3·26	620	6·23	1370
In Summa aufgenommen:	45·65	8830	42·21	9300

Tabelle 5.

Bei Entspannung auf $\sim 10^{-4}$ mm	Prozente des nach der Reduktion des Oxyds vom Metall bei Atm.-Druck aufgen. H_2												
	Pd		*Pt*			*Ru*		*Rh*		*Os*		*Ir*
	1	2	1	2	3	1	2	1	2	1	2	
Werden nicht abgegeben .	0·4	0	40	70	45	95	97	95	97	96	94	100
Werden abgegeben	99·6	100	60	30	55	5	3	5	3	4	6	0
Davon irreversibel	2·6	14·4	53	64	69	100	100	100	100	100	100	—
reversibel	97·4	85·6	47	36	31	0	0	0	0	0	0	—

Die nahezu den gesamten aufgenommenen Wasserstoff festhaltenden Metalle Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium sind solche, welche nur in feinverteiltem und nicht in kompaktem Zustand Wasserstoff aufnehmen; sie vermögen, wie man sagt, zu adsorbieren und nicht zu lösen. Palladium nimmt dagegen auch in kompaktem Zustand Wasserstoff auf, vermag ihn zu lösen. Da es ihn aber viel weniger festhält, so folgt, dass adsorbierter Wasserstoff fester gebunden ist als gelöster.

3. Folgerungen aus den Ergebnissen.

Bei der Aufnahme von Gasen durch Metalle hat man bisher unterschieden:

1. Absorption oder Lösung, d. h. Aufnahme der Gasmoleküle im Kristallgitter.

2. Adsorption, d. h. Aufnahme der Gasmoleküle an der Oberfläche.

3. Absorption oder Lösung von Gasatomen.

4. Bildung chemischer Verbindungen.

Die ersten drei Sorptionsarten sollten druckabhängig sein, die letztere nicht.

Demnach wäre der von Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium und zum Teil auch der vom Platin aufgenommene Wasserstoff chemisch gebunden; aber nur an der Oberfläche fände solche Bindung statt, während beim Palladium und zum Teil auch beim Platin gelöster Wasserstoff vorläge, von dem es zweifelhaft wäre, ob er als Atom oder Molekül gelöst ist.

Wir glauben, dass man einen scharfen Unterschied zwischen 1 und 2 einerseits und zwischen 3 und 4 andererseits nicht machen kann.

Unsere Auffassung sei hier nur für den Wasserstoff entwickelt:

Sicher ist, dass die Metallatome eine gewisse Affinität sowohl zur Molekel wie zum Atom desselben zeigen und wir wollen deren Betätigung als Molsorption und Atomsorption bezeichnen. Wir wollen uns zunächst mit der letzteren beschäftigen.

Denken wir uns ein einzelnes Metallatom M und ein einzelnes Wasserstoffatom H, die nach

$$M + H = MH$$

eine chemische Verbindung eingehen. Fügen wir jetzt zu dieser $1, 2, 3 \ldots x$ weitere Metallatome, die sich mit dem ersten Metallatom durch Kräfte, wie sie in Kristallen wirksam sind, verbinden sollen, so wird die Bindungsfestigkeit dieses letzteren mit dem Wasserstoffatom immer geringer, weil immer mehr seiner Affinität durch die neu hinzukommenden Metallatome in Anspruch genommen wird, und es wird sich ein Minimalwert der Bindungsfestigkeit ergeben, wenn das Wasserstoffatom von allen Seiten von Metallatomen umstellt ist. Bei diesem Prozess wird die Oberfläche, in der sich das bindende Metallatom befindet, von einem maximal positiven Wert der Krümmung in einen maximal negativen übergeführt. Alle diese dabei auftretenden Bindungen haben mit der chemischen das gemein, dass sie den Wasserstoff in atomarer Form und daher chemisch aktiv enthalten. Ob man diese Bindung als chemische bezeichnet, oder bei Zutritt von wieviel Metallatomen zu der einfachen Verbindung MH man aufhören soll, von einer chemischen Verbindung zu reden, ist mehr oder weniger Geschmackssache.

Fasst man die einfache chemische Verbindung MH als polare, aus M^+- und H^--Ionen gebildet auf, so lassen sich die durch Zutritt weiterer Metallatome zustande kommenden Verbindungen am ehesten als aus H^--Ion und komplexen Metallkationen mit kontinuierlich grösser werdendem metallischem Neutralteil bestehend ansehen.

Diese als Atomsorption bezeichnete Bindung hat ihre Grenzen in der einfachen chemischen Verbindung nach der einen, in der Atomlösung nach der anderen Seite.

Ebenso verhält es sich mit der Molsorption, der Bindung einer Wasserstoffmolekel durch ein Metallatom, wo die Bindungsfestigkeit ebenso kontinuierlich abnimmt mit der Abnahme der Krümmung der Oberfläche, in der sich das Metallatom befindet, bis zur Grenze der gelösten Molekel.

Beide Sorptionsarten wachsen, was ihre Bindungsfestigkeit anlangt, wie aus diesen Überlegungen folgt, mit dem Dispersitätsgrad, sie sind insonderheit im Innern weniger fest als an der Oberfläche.

Vom elektronentheoretischen Standpunkt kann man die Verhältnisse bei der Atomsorption in folgender Weise darstellen. Mit M sei dabei ein isoliertes Metallatom, mit $\mathfrak{M}$ ein mit anderen verbundenes bezeichnet. Der beim Auftreffen einer Wasserstoffmolekel auf die Oberfläche eines Metallstückes stattfindende Vorgang kann dann durch folgende Gleichung dargestellt werden[1]):

$$\begin{array}{|c} \mathfrak{M} \cdot \\ \mathfrak{M} \cdot \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \dot{H} \end{array} = \overbrace{\begin{array}{|c} \mathfrak{M} \cdot H \cdot \\ \mathfrak{M} \cdot H \cdot \end{array}}$$

Links vom Strich soll das Innere des Metallstückes liegen. Die Punkte stellen Elektronen vor, rechts vom Strich solche an der Oberfläche, die die Affinität zum Wasserstoff bedingen.

Es findet hierbei eine Spaltung der Wasserstoffmolekel in Atome statt, doch so, dass die Wasserstoffatome erlaubt sind, weil sie die dafür nötigen zwei Elektronen besitzen, indem jedes an einem Aussenelektron des Metalls partizipiert. Eine derartige Bindung eines Wasserstoffatoms an der Metalloberfläche wird man als homöopolar bezeichnen, da die beiden Elektronen ihm nicht allein gehören, sondern nur eines, während das andere ihm und dem Metall gemeinsam ist.

Mit dem Kleinerwerden des Metallstückes wird das gemeinsame Elektron immer lockerer am Metall, immer mehr nach dem Wasserstoff verschoben, die Verbindung immer mehr polar, bis dann beim einzelnen Metallatom M dieses Elektron ganz allein dem Wasserstoff zugehört; es ist eine polare Verbindung entstanden mit einem positiven Metall- und einem negativen Wasserstoffion M^+H^-.

Mit steigendem Dispersitätsgrad wächst nicht nur die Zahl der atomsorbierenden Metallatome, also die Menge des atomsorbierten Wasserstoffs, sondern auch die Festigkeit seiner Bindung. Sie erreicht, wie gesagt, ihre maximale Grenze bei der Aufteilung in isolierte Atome. Wenn das Metall nicht, wie bisher angenommen, ein-, sondern mehrwertig gegen Wasserstoff ist, so kann mit dem Verteilungsgrad auch die Zahl der durch ein Metallatom gebundenen Wasserstoffatome wachsen.

[1]) Z. Elektrochem. **35**, 183. 1929.

Dass wir bei der besonderen Art, in der wir den Wasserstoff zur Sorption brachten, nämlich direkt nach der Reduktion der Oxyde in statu nascendi, zu einem atomaren Grad der Verteilung gelangt sind — wie das z. B. FRANKENBURGER und MAYRHOFER[1]) nach ihrer Methode beim Eisen gelungen zu sein scheint — ist nicht anzunehmen, da wir sonst ein anderes Verhältnis Atome sorbierten Wasserstoffs auf 1 Atom Metall gefunden hätten (vgl. Tabelle 1).

Nun steht fest, dass bei Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium der gesamte sorbierte Wasserstoff sich nur an der Oberfläche befindet, da diese Metalle im kompakten Zustand keinen sorbieren. Dieser Wasserstoff ist druckunabhängig gebunden und chemisch aktiv. Chemische Aktivität fordert atomare Spaltung. Deshalb werden wir schliessen dürfen, dass Druckunabhängigkeit atomare Sorption anzeigt und dass an der Oberfläche nur atomsorbiert wird.

Beim Palladium dagegen wird bei Druckminderung der gesamte Wasserstoff abgegeben. Demnach kann es sich hier nicht um atom-, sondern im wesentlichen nur um molsorbierten handeln, sei es, dass er als solcher von vornherein aufgenommen wird, oder sich aus atomsorbiertem bildet. Ebenso muss aus den Erfahrungen beim Ruthenium usw. geschlossen werden, dass die Oberfläche nur atomsorbiert, und dass der molsorbierte Wasserstoff sich nur im Innern befindet.

Angesichts dieser Schlussfolgerung entsteht die Frage: Können Wasserstoffmoleküle überhaupt in das Kristallgitter des Palladiums eindringen?

Wir bezeichnen wieder mit $\mathfrak{M}$ ein an der Oberfläche befindliches (also mit anderen Metallatomen verbundenes) Metallatom.

Die Atomsorption erfolge nach:

$$2\,\mathfrak{M} + H_2 = 2\,\mathfrak{M}H + A \text{ cal.} \qquad (1)$$

Die Molsorption nach:

$$2\,\mathfrak{M} + H_2 = (\mathfrak{M}H)_2 + M \text{ cal.} \qquad (2)$$

Die Atomsorption kann man sich entweder auf dem direkten Wege (1) oder über die Zwischenphase der Molsorption geleitet denken:

$$2\,\mathfrak{M} + H_2 = (\mathfrak{M}H)_2 + M \text{ cal} \qquad (2)$$

$$(\mathfrak{M}H)_2 = 2\,\mathfrak{M}H - c \text{ cal} \qquad (3)$$

$$2\,\mathfrak{M} + H_2 = 2\,\mathfrak{M}H + (M - c) \text{ cal.} \qquad (1)$$

Dann muss gelten:

$$A = M - c.$$

[1]) FRANKENBURGER und MAYRHOFER, Z. Elektrochem. **35**, 590. 1929.

(1) kann zerlegt werden:

$$H_2 = 2H - D \text{ cal} \tag{4}$$

$$2H + 2\mathfrak{M} = 2\mathfrak{M}H + 2a \text{ cal} \tag{5}$$

$$H_2 + 2\mathfrak{M} = 2\mathfrak{M}H + (2a - D) \text{ cal}. \tag{1}$$

Mithin gilt:

$$A = 2a - D = M - c. \tag{6}$$

M, A und a wachsen mit dem Verteilungsgrad bzw. der Oberflächenkrümmung; sie sind bei Oberflächenatomen grösser als bei Innenatomen.

Molsorption kann nur dann eintreten, wenn M positiv ist. Da von Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium Wasserstoff im Innern nicht aufgenommen wird, so ist bei diesen Metallen im Innern M, oder richtiger, wenn noch eine Dehnungsarbeit Δ nötig ist, $M - \Delta$ — eine Grösse, die man gewöhnlich als Lösungswärme bezeichnet — negativ. Die Wasserstoffmolekel kann dann also nicht in das Gitter eintreten. Könnte aber nicht das kleinere Atom eindringen?

Atomsorption kann gemäss (6) nur stattfinden, wenn $2a > D$. Dies trifft bei diesen Metallen zu, zumindestens an Oberflächenmetallatomen. Dass dies im Innern nicht der Fall ist, kann man nicht daraus ableiten, dass im Innern kein Wasserstoff aufgenommen wird. Denn bringt man gasförmigen, also molekularen Wasserstoff mit kompaktem Metall in Berührung, so könnten Atome auf zwei Wegen in das Metallinnere gelangen.

1. Die Molekel wird an der Oberfläche sorptiv in Atome gespalten und diese Atome diffundieren in das Innere. Nun ist aber A im Innern kleiner als an der Oberfläche. Folglich würde diese Diffusion Arbeit erfordern, ganz abgesehen davon, dass ein weiterer Arbeitsbetrag für die Dehnung nötig sein kann. Daher führt dieser Weg nicht zum Ziele. Wenigstens nicht, wenn man von gasförmigem Wasserstoff ausgeht. Bei kathodischer Polarisation in wässeriger Lösung dagegen könnten Atome nach Entladung von Wasserstoffionen eindringen.

2. Die Molekel dringt als solche in das Metallgitter ein und wird hier in die Atome gespalten. Dieser Weg ist an sich gangbar, aber das zeigt, dass Wasserstoff als Atom im Innern des Metalls nur erscheinen kann, wenn die Molekel eindringen kann. Dies ist somit die Vorbedingung für das Erscheinen von Wasserstoff im Innern in irgendeiner Form.

Wenn nun das Palladium in kompakter Form Wasserstoff löst, so ist das ein Beweis dafür, dass die Wasserstoffmolekel in das Gitter eindringen kann und der Einwand, dass der gelöste Wasserstoff nicht molekular sei, weil die Wasserstoffmolekel zu gross sei, ist hinfällig.

Der oben gezogenen Schlussfolgerung, dass der im Innern des Palladiums gelöste Wasserstoff molekular ist, steht von dieser Seite nichts entgegen. Schon TAMMANN[1]) hat diese Frage erörtert und kommt auf Grund von Rechnungen zu dem Resultat, „dass es wohl möglich wäre, dass ein Wasserstoffmolekül als solches die rhombischen Maschen passieren könnte, besonders wenn die Palladiumatome bei ihren Schwingungen in gewissen Phasen derselben ihre Abstände vergrössern".

Unsere eigenen Rechnungen führen zu einem ähnlichen Ergebnis. Das Gitter des Palladiums ist ein kubisch flächenzentriertes. Gibt man den Palladiumatomen Kugelgestalt und lässt sie sich berühren, so ergibt sich gemäss Fig. 2, da $a^2 = 2b^2$ und $a = 4r$, für

$$x = b - 2r = 1{\cdot}18 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

wenn für $2r = 2{\cdot}84$ Å gesetzt wird (siehe Tabelle 6), während der Durchmesser der Wasserstoffmolekel zu 0·9 bis 2 Å geschätzt wird.

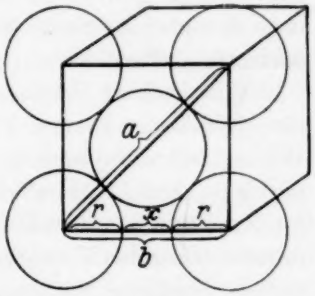


Fig. 2.

Nun ist sicher, dass, wenn Ruthenium usw. an der Oberfläche atomsorbieren, es auch das Palladium tut. Dafür spricht ja auch die Tatsache, dass von verschiedenen Seiten eine grössere Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde, wenn das Palladium fein verteilt war. Wie kommt es dann, dass das Metall an der Oberfläche atomsorbiert im Innern molsorbiert?

Atomsorption kann nur stattfinden, wenn $2a > D$ ist, d. h. wenn die Bindungsenergie von zwei Metallatomen mit zwei Wasserstoffatomen hinreicht, um die Wasserstoffmolekel in die Atome zu spalten. An der Oberfläche trifft das zu. Im Innern aber ist a erheblich kleiner. Hier ist infolgedessen $2a < D$, oder wenn wir noch eine eventuelle Dehnungsarbeit δ berücksichtigen, $2a < D + \delta$; die Bindungsenergie der Atome genügt nicht mehr, die Molekel zu spalten, wohl aber sie molsorptiv zu binden.

[1]) TAMMANN, Z. anorg. Ch. **188**, 396. 1930.

Wenn man also gasförmigen Wasserstoff mit Palladium in Kontakt bringt, so wird dieser zunächst an der Oberfläche atomsorbiert. Sind die Oberflächenatome abgesättigt, dann dringt die Wasserstoffmolekel an ihnen vorbei in das Innere und wird hier molsorbiert. Dass nun dieser Wasserstoff, obgleich molar, chemisch aktiv ist, was eine Spaltung voraussetzt, erklärt sich folgendermassen. Wird Palladium, das Wasserstoff sorbiert hat, z. B. in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht, so wird zunächst der an der Oberfläche atomsorbierte Wasserstoff verbrannt. Da aussen der Wasserstoffdruck verschwindend klein ist, so wird der druckabhängige, molsorbierte Wasserstoff aus dem Innern des Metalls nach aussen dringen. Dabei muss er an Oberflächenatomen vorbeipassieren. Da diese zuvor ihres Wasserstoffs durch Verbrennung beraubt sind, wird nun der molekulare Wasserstoff, da an den Oberflächenatomen $2a > D$ ist, gespalten und, chemisch aktiv geworden, wieder verbrennen usw. Bedingung ist nur, dass der atomsorbierte Wasserstoff schneller verbrennt als der molsorbierte diffundiert.

Von anderer Seite wurde, wie schon erwähnt, festgestellt, dass eine gegebene Menge Palladium im feinverteilten Zustand mehr Wasserstoff aufnimmt als im kompakten. Das bedeutet, dass eine gegebene Anzahl Metallatome im Innern weniger Wasserstoff molar bindet als an der Oberfläche atomar. Mit steigendem Dispersitätsgrad müsste daher das Verhältnis des druckunabhängigen Wasserstoffs zum druckabhängigen wachsen.

Bei unseren Versuchen haben wir nun das Palladium genau so wie z. B. das Iridium durch Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff hergestellt. Es wäre deshalb zu erwarten gewesen, dass der erreichte Dispersitätsgrad bei beiden Metallen von ähnlicher Grösse ist, und dass, wenn schon das Iridium den gesamten Wasserstoff oberflächenatomar druckunabhängig bindet, auch das Palladium zumindest einen grossen Teil in derselben Weise aufnimmt und bei Entspannung festhält. Im Gegensatz zu dieser Erwartung fanden wir, dass das Palladium bei genügender Druckminderung den gesamten sorbierten Wasserstoff abgibt, so dass es so aussieht, als ob es überhaupt nicht oberflächenatomar sorbiert. Indessen ist das eine Täuschung, die durch die ganz besonderen Verhältnisse hervorgerufen wird, die bei diesem Metall obwalten.

Es sei hier auf eine Erscheinung hingewiesen, die wir früher beschrieben haben[1]). Wenn man das fein verteilte Palladium mit Wasser-

[1]) Müller und Schwabe, Z. Elektrochem. **35**, 165. 1929.

stoff von Atmosphärendruck gesättigt hat, und nun zuwartet, so gibt es einen Teil des Wasserstoffs unter demselben Druck wieder ab. Es hat also den Anschein, als ob sich bei der Sorption zunächst eine übersättigte Lösung bildet, die mit der Zeit in den gesättigten Zustand übergeht. Das ist natürlich nicht möglich, dass derselbe Vorgang zunächst in der einen Richtung verläuft und dann wieder von selbst zurück in der ursprünglichen. Vielmehr muss aus dieser Erscheinung geschlossen werden, dass sich mit der Zeit die Oberfläche des Metalls, die sich zuerst dem Wasserstoff darbot, verkleinert. Gelangen dabei nämlich Atome von der Oberfläche in das Innere, so wird bei ihnen der positive Wert von $2a-D$ in einen negativen verwandelt und der atomsorbierte Wasserstoff geht in molsorbierten über. Als solcher kann er aber durch die gegebene Menge Palladium, wie wir sahen, nicht in gleicher Quantität gehalten werden. Es handelt sich also um einen Verschweissungsvorgang.

Die Tendenz zu einer Verschweissung besteht bei allen fein verteilten Metallen zufolge der Atombindungskraft im Kristall. Aber beim Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium, die im kompakten Zustand keinen Wasserstoff lösen, besteht nur das Bestreben der Metallatome zum wasserstofffreien Kristall zusammenzutreten, was durch die Gleichung $2\mathfrak{M}=\mathfrak{M}_2$ ausgedrückt werden kann; und an dessen Betätigung werden sie durch die Besetzung der Atome mit Wasserstoff gehindert. Beim Palladium dagegen, welches Wasserstoff im Innern aufzunehmen vermag, besteht ausserdem die Tendenz zum wasserstoffhaltigen Kristall zusammenzutreten, etwa ausdrückbar durch:

$$\mathfrak{M}H+H\mathfrak{M}=\mathfrak{M}H_2\mathfrak{M}. \qquad (1)$$

Diese Betätigung der Bindungskraft der Atome des wasserstoffhaltigen Kristalls wird durch den atomsorbierten Wasserstoff nicht gehindert. Sie bringt aber Oberflächenatome in das Innere und kann natürlich zunächst aus einem gesättigten atomsorbierten zu einem übersättigten molsorbierten Zustand führen. Der zeitliche Verlauf dieser Verschweissung kann sowohl durch die Geschwindigkeit des Vorgangs (1) als auch durch die des Übergangs des übersättigten in den gesättigten oder durch beide bedingt sein.

Wenn daher in einem mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigten, fein verteilten Palladium sowohl atom- wie molsorbierter Wasserstoff vorhanden ist, so wird bei schnellem Abpumpen der molsorbierte abgegeben, von dem atomsorbierten aber nur so viel,

wie während der Zeit des Abpumpens sich durch jene Verschweissung in molsorbierten umwandeln konnte. Dies war bei dem Versuch Tabelle 5, *Pd* 1, der Fall, wo ein Teil des Wasserstoffs bei Druckminderung festgehalten wird. Wird dagegen langsam abgepumpt — wie bei Versuch Tabelle 5, *Pd* 2 —, so findet die Verschweissung Zeit, sich zu vollenden und es wird der gesamte Wasserstoff abgegeben. Wenn bei diesem Versuch vor dem Abpumpen der gesamte Wasserstoff molsorbiert, d. h. gelöst vorgelegen und bei dem Abpumpen keine Verschweissung stattgefunden hätte, dann hätte der abpumpbare Wasserstoff auch bei erneuter Drucksteigerung völlig wieder aufgenommen werden müssen. Wie viel von dem bei Atmosphärendruck aufgenommenen Wasserstoff bei Entspannung abgegeben wird, das hängt naturgemäss auch davon ab, welche Zeit man der Sättigung und welche man bis zum Abpumpen verstreichen lässt; denn je grösser diese ist, um so weiter kann die Verschweissung fortschreiten und um so weniger wird bei Beginn des Abpumpens atomsorbierter Wasserstoff vorhanden sein und bei Entspannung festgehalten werden. Jedenfalls geht aus den Versuchen zweierlei hervor, dass nämlich einmal auch am fein verteilten Palladium primär Wasserstoff an der Oberfläche atomsorbiert wird, und weiter, dass der atomsorbierte mit der Zeit durch Verschweissung restlos — bis auf den an den wenigen verbleibenden Oberflächenatomen gebundenen — in molsorbierten übergeht, so dass der einmal aufgenommene Wasserstoff schliesslich vollständig bei Entspannung wieder abgegeben wird — wenigstens von dem nach unserer Methode hergestellten fein verteilten Metall. Es ist nicht ausgeschlossen, dass von etwa auf Trägern fixiertem Palladium, bei dem eine Verschweissung erschwert ist, so wie beim Iridium grössere Mengen Wasserstoff bei Entspannung nicht abgegeben werden.

Auch von den nicht molsorbierenden Metallen, mit Ausnahme des Iridiums, werden, wenn auch nur sehr kleine Mengen sorbierten Wasserstoffs bei Entspannung abgegeben. Dieser muss vor dem Abpumpen molsorbiert gewesen sein. Da er irreversibel abgegeben wird, d. h. bei erneuter Drucksteigerung nicht wieder aufgenommen wird, verdankt er vermutlich seine Entstehung ebenfalls einer Verschweissung. Da diese Metalle im kompakten Zustand aber nicht lösen, so müsste angenommen werden, dass auch bei ihnen in geringem Umfang durch Zusammentritt atomsorbierter Wasserstoffatome zu molsorbierten, übersättigte Lösungen gebildet werden. Bei ihnen zeigt sich die beim Palladium beschriebene Erscheinung, dass bei Atmo-

sphärendruck zunächst aufgenommener Wasserstoff nachträglich bei demselben Druck wieder abgegeben wird, nicht, sondern die geringe Abgabe scheint nur bei Entspannung stattzufinden. Auch beim Palladium scheint die nicht reversible Abgabe, d. h. die der Verschweissung zu verdankende, durch Druckverminderung beschleunigt zu werden. Da nicht einzusehen ist, wie der Vorgang (1) durch Druckverminderung beeinflusst werden soll, wohl aber die Aufhebung des übersättigten Zustands, so scheint die durch Entspannung beschleunigte, nicht reversible Abgabe des Wasserstoffs ein Zeichen für das Auftreten solcher übersättigter Zustände zu sein.

Das Platin nimmt, wie gesagt, eine Mittelstellung ein. Während das Palladium nach Entspannung und Wiederherstellung des Atmosphärendruckes nur molsorbierten Wasserstoff enthält, Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium nur atomsorbierten enthalten, ist er beim Platin in beiden Formen vorhanden. Es erscheint aber bei letzterem nicht ausgeschlossen, dass bei häufiger wiederholtem Ab- und Zupumpen der Verschweissungsvorgang soweit fortschreitet, dass praktisch nur molsorptiv gelöster, d. h. druckabhängiger Wasserstoff vorhanden ist. Möglich ist es auch, dass Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium bei Temperaturen, bei denen sich ihr Gitter so erweitert, dass die Wasserstoffmolekel eindringen kann, molsorbierend werden, und dass dann auch der atomsorbierte Wasserstoff aus denselben Gründen wie beim Palladium abgegeben wird.

Nach (6) gilt die Beziehung:

$$M-c=A=2a-D.$$

Hiernach ist $M=A+c$, d. h. Molsorptionswärme $M>$Atomsorptionswärme A. An der Oberfläche, wo $2a>D$, also A positiv ist und kleiner als M, könnte es befremden, dass hier der Wasserstoff nur atomsorbiert wird und nicht molsorbiert, dass also der Vorgang mit der kleineren Wärmetönung den Vorzug hat. Der Grund ist der, dass der Vorgang der Atomsorption derjenige ist, der die grösste Arbeit leistet ($D>c$).

Aus obiger Gleichung folgt weiter $2a=M+(D-c)$ und da $D-c$ positiv, $2a>M$, d. h. die Bindungsenergie der Wasserstoffatome ist grösser als die der Molekeln, daher erstere auch durch Druckminderung nicht abgegeben werden wie letztere.

Schliesslich sei noch die Frage berührt, wann denn ein Metall ein Gas atomsorbiert und damit chemisch aktiv macht, indem es die

Moleküle spaltet. Die Antwort ist: Wenn an Oberflächenatomen $2a > D$ ist; a wächst mit dem Dispersitätsgrad des Metalls und hat sein Maximum a_m, wenn ein isoliertes Metallatom mit einem Atom des betreffenden Gases in Berührung kommt. Ist $2a_m < D$, dann kann natürlich nie eine Aktivierung eintreten. Ist $2a_m$ nicht erheblich grösser als D, dann bedarf es unter Umständen einer sehr weitgehenden Verteilung des Metalls, um es zur Aktivierung zu befähigen.

Schon TAMMANN (loc. cit.) hat die Auffassung vertreten, dass im Palladium der Wasserstoff nicht atomar, sondern molekular gebunden ist, weil mit der leichten Zersetzlichkeit des Palladiumwasserstoffs seine Bildungswärme aus Wasserstoffatomen nicht vereinbar sei.

Wenn man mit ihm die Sorption von 1 Mol Wasserstoff nach

$$2Pd + H_2 = 2PdH + 9000 \text{ cal}$$

(AW = Sorptionswärme) in folgende Teilvorgänge zerlegt:

1. H_2 vom Volumen des Gleichgewichtsdruckes $\rightarrow$ H_2 vom Volumen im Palladium + 1000 cal (KW),

2. Palladium vom Volumen ohne Wasserstoff $\rightarrow$ Palladium vom Volumen mit Wasserstoff -1000 cal (DW),

3. $H_2 = 2H - 90000$ cal (Q),

4. $2H + 2Pd = 2PdH + 2w$,

so ergibt sich, wenn man die angeführten Werte in die Gleichung (5) einsetzt:

$$AW = KW - DW + 2w - Q \qquad (5)$$

für $w = 49500$ cal, für 1 Mol nach (4) atomar gebundenen Wasserstoffs 99000 cal. Die Bindungsenergie für nach

$$2Pd + H_2 = (PdH)_2 \qquad (6)$$

molekular gebundenen Wasserstoff beträgt dagegen nur 9000 cal.

Wenn also der Wasserstoff vom Palladium atomar gebunden wäre, dann wäre die Bindung zu fest, als dass er bei Druckminderung abgegeben werden könnte.

Wir befinden uns mit TAMMANN insoweit in Übereinstimmung, als es sich um den im kompakten Palladium gelösten Wasserstoff handelt, nicht aber um den an der Oberfläche gebundenen.

Gegen eine atomare Bindung des Wasserstoffs am Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium kann der Einwand von TAMMANN von vornherein nicht vorgebracht werden, da derselbe von diesen Metallen bei Druckminderung nicht abgegeben wird.

Wenn nun im Innern des Palladiums der Wasserstoff als Molekel gelöst ist, so kann er auch nicht als Proton vorhanden sein. Und es

fragt sich dann, wie die Versuche von COEHN[1]) zu erklären sind, der experimentell festgestellt hat, dass dieser Wasserstoff unter dem Einfluss eines Spannungsgefälles mit dem positiven Strom nach der Kathode wandert. Möglich erscheint folgende Deutung:

Aus dem positiven Wert der Molsorptionswärme ist zu entnehmen, dass die Wasserstoffmolekel im Innern, wenn auch lose, gebunden ist. Denken wir uns diese Bindung nach allen Richtungen hin durch Elektronen ausgeübt, so muss, wenn ein solches bindendes Elektron sich nach der Anodenseite entfernt, ein anderes von der Kathodenseite ankommt, die Molekel eine verstärkte Anziehung nach der Kathodenseite erfahren und sich bei ihrer Beweglichkeit dorthin begeben.

Dass nun der Wasserstoff nur vom Palladium und Platin — von letzterem weniger — im Innern molsorbiert wird, ist einmal aus den Atomabständen im Gitter verständlich. Zumindest bei den Metallen mit gleichem Gittertyp (Rhodium, Iridium, Platin, Palladium) sinkt der Zwischenraum mit fallendem Abstand unter derselben Voraussetzung der direkten Berührung (Fig. 2). Aus der Tabelle 6 geht aber hervor, dass Palladium und Platin die grössten Abstände aufweisen.

Des weiteren dürfte aber für die Aufnahme der Wasserstoffmolekel die Dehnbarkeit der Metalle eine Rolle spielen. Diese ist nun um so grösser, je kleiner die Bindungskraft der Atome im Kristall ist. Ein Mass für diese stellt aber der atomare Bindungskoeffizient dar. Er ist definiert als die Änderung der Kraft k, welche die Atome im Kristall in ihre Gleichgewichtslage zurückführt, also der Bindungskraft, mit der Entfernung x von dieser Gleichgewichtslage, für die $x = x_0$ gesetzt wird.

Tabelle 6.

Atomabstände in Ångström. I nach ANTROPOFF-STACKELBERG[2]). II nach V. M. GOLDSCHMIDT[3]). Nach der Grösse geordnet.

Metall	I	II
Ruthenium	2·65	2·64
Osmium	2·67	2·67
Rhodium	2·69	2·68
Iridium	2·70	2·70
Platin	2·76	2·76
Palladium	2·84	2·74

[1]) A. COEHN, Z. Elektrochem. **35**, 676. 1929. [2]) ANTROPOFF-STACKELBERG, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie, Textband, S. 11, Tabelle zu Tafel 3. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. **133**, 397. 1928.

Also atomarer Bindungskoeffizient $= \frac{dk}{dx}$. Er berechnet sich aus der Atomfrequenz ν und der Masse m, unter der nicht streng gültigen Voraussetzung, dass k proportional x ist, zu[1]):

$$\frac{dk}{dx} = \frac{\nu^2 \cdot m}{4\pi^2} = b.$$

Tabelle 7[1]). Atomarer Bindungskoeffizient. Nach der Grösse geordnet. $b = \frac{\nu^2 \cdot m}{4\pi^2}$.

Metall	$b \times 6 \times 10^{26}$
Palladium	90
Platin	120
Rhodium	130
Ruthenium	150
Osmium	150
Iridium	150

Aus Tabelle 7 ersehen wir wieder, dass dieser Bindungskoeffizient und damit auch die Bindungskraft beim Palladium am kleinsten, die Dehnbarkeit also am grössten ist, ihm folgt dann das Platin. Interessant ist, dass die wasserstofflösenden Eisenmetalle einen ähnlichen Bindungskoeffizienten besitzen wie das Palladium, nämlich *Fe* 100, *Co* 95, und *Ni* 95, dass aber wegen des geringen Unterschieds auch keine wesentlichen Unterschiede in der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff bestehen.

4. Ergänzende Versuche.

Bei den Metallen Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium ist bisher weder eine so starke Aufnahme noch eine so feste Bindung des Wasserstoffs, wie wir sie fanden, beobachtet worden. Wir haben dies nicht in der Weise erreicht, dass wir die fertigen Metalle mit gasförmigem Wasserstoff zusammenbrachten, sondern ihre Oxyde. Es wäre deshalb denkbar, dass selbst bei dem erreichten Verteilungsgrad der Vorgang:

$$H_2 + 2\mathfrak{M} = 2\mathfrak{M}H$$

überhaupt nicht stattfindet, weil bei der Summierung der beiden Teilvorgänge, in die man ihn zerlegen kann:

$$H_2 = 2H - D,$$
$$2H + 2\mathfrak{M} = 2\mathfrak{M}H + 2a$$

[1]) Vgl. Antropoff-Stackelberg, Atlas der physikalischen und anorganischen Chemie, Textband, S. 33ff.

wegen des grossen Wertes von D $2a-D$ negativ ist, dass aber, wenn wir vom Oxyd ausgehen, die Reaktion

$$M_2O + 2H_2 = 2\mathfrak{M}H + H_2O$$

stattfinden kann, weil bei der Summierung der Teilreaktionen

$$M_2O + H_2 = 2\mathfrak{M} + H_2O + C,$$
$$H_2 = 2H - D,$$
$$2H + 2\mathfrak{M} = 2\mathfrak{M}H + 2a$$

wegen eines entsprechend hohen Wertes für C: $C + 2a - D$ positiv wird.

Um dies zu prüfen, sind wir folgendermassen vorgegangen.

Eine bestimmte Menge des Oxyds wurde mit Wasserstoff reduziert, wobei das reduzierte Metall eine bestimmte Menge Wasserstoff sorbierte. Nun wurde der nicht sorbierte Wasserstoff abgepumpt, indem Vakuum hergestellt wurde. Der sorbierte Wasserstoff wurde dabei bei diesen vier Metallen wie angegeben, nicht abgegeben. Er wurde jetzt dadurch entfernt, dass sehr langsam Sauerstoff zugeführt wurde, der ihn ganz allmählich ohne wesentliche Temperaturerhöhung zu Wasser verbrannte. Die Befürchtung, dass hierbei Sauerstoff adsorbiert oder zur Oxydation des Metalls verbraucht werden würde, erwies sich als unbegründet. Denn eine anschliessende Behandlung des Metalls im strömenden Wasserstoff bei erhöhter Temperatur liess nur eine minimale Gewichtsänderung erkennen. Nachdem der überschüssige Sauerstoff wieder abgepumpt worden war, wurde unmehr Wasserstoff zugegeben. Jetzt kam dieser nicht mehr mit Oxyd, sondern mit Metall in Berührung, und da hierbei fast dieselbe Menge Wasserstoff aufgenommen wurde, wie bei Behandlung des Oxyds mit Wasserstoff (nach Abzug des zur Reduktion benötigten), so folgt, dass es sich in der Tat um eine starke Affinität zwischen Metall und Wasserstoff handelt.

Wir haben hier eine Methode, um den bei der Behandlung des Oxyds mit überschüssigem Wasserstoff durch das reduzierte Metall sorbierten Anteil des letzteren direkt volumetrisch zu ermitteln. Für gewöhnlich haben wir diesen so bestimmt, dass wir von dem Gesamtvolumen des aufgenommenen Wasserstoffs den Teil abzogen, der sich für die Reduktion des gewogenen Oxyds zu Metall berechnete. In mehreren Fällen haben wir nun beide Methoden zur Kontrolle angewendet und genügende Übereinstimmung gefunden, z. B.:

Rhodium.

Einwaage des Hydroxyds = 0·8339 g. Erhalten Metall = 0·5428 g. Gassorption berechnet aus dem zur Reduktion nötigen Wasserstoff: 24·60 cm³ = 4660 cm³/Atom.

Abgepumpt auf 0·0032 mm *Hg*. Dabei abgegeben 3·94 cm³. Langsam Sauerstoff zugegeben bis Atmosphärendruck. Es wurden 10·40 cm³ Sauerstoff mehr eingenommen als Stickstoff. Demnach waren atomsorbiert 20·80 cm³ = 3940 cm³/Atom Wasserstoff. Gesamtsorption = 24·74 cm³ gegen berechnet aus Oxyd = 24·60 cm³. Nachdem wieder der Sauerstoff abgepumpt war, wurde die Wasserstoffaufnahme gemessen.

Druck in mm *Hg*	Aufgenommen cm³	cm³/Atom
0·022	1·99	377
0·101	12·25	2320
3·25	5·26	995
750	1·62	307
	Summe: 21·11	4000

Man sieht, dass der gesamte, durch die Verbrennung mit Sauerstoff gefundene, atomsorbierte Wasserstoff wieder aufgenommen wird und zwar die Hauptmenge bei viel kleineren Drucken als beim Palladium.

Palladium. 0·9385 g Metall.

	cm³	cm³/Atom
Bei der Reduktion des Oxyds und 760 mm *Hg* aufgenommen	67·69	7700
Abgabe bei 10^{-4} mm	67·20	7640
Wiederaufnahme bei 760 mm .	63·25	7190
Abgabe bei 10^{-4} mm	63·92	7270

Jetzt wurde Sauerstoff zugegeben: Es wurde nicht mehr davon aufgenommen als Stickstoff. Sämtlicher Wasserstoff war also abgegeben worden.

Die Ergebnisse an diesem Metall aus Tabelle 4 werden hier nachträglich in Fig. 3 dargestellt. Es ist die sorbierte Menge Wasserstoff gegen den Druck in ein Koordinatensystem eingetragen worden, d. h. die Differenz allen abgegebenen Wasserstoffs gegen die Gesamtsorption bei der Abgabe, bei der Aufnahme die Summe des bei dem betreffenden Druck aufgenommenen Wasserstoffs. Wenn man von kleinen Drucken ausgeht, steigt mit zunehmender Sorption der Druck rasch an, dann bleibt er bei etwa 10 mm *Hg* nahezu konstant, obwohl jetzt die Hauptmenge des Wasserstoffs aufgenommen wird, und steigt dann wieder rasch an. Merkliche Mengen Gas werden, wie aus anderen Versuchen hervorgeht, von 40 mm an abgegeben.

Allerdings muss man bei dieser Verbrennung des sorbierten Wasserstoffs den Sauerstoff sehr langsam zugeben. Tut man das

nicht, dann tritt zu starke Temperaturerhöhung auf und der Wasserstoff wird nicht quantitativ zu Wasser verbrannt, sondern ein Teil entzieht sich dem und geht als Gas in den Raum. Als z. B. bei dem oben angeführten Versuch beim Rhodium der Wasserstoff wieder bis auf 0·001 mm *Hg* abgepumpt worden war und nun Sauerstoff schnell zugeführt wurde, wurden nur 6·73 cm³ Sauerstoff mehr eingenommen als Stickstoff. Das entspricht nur 13·46 cm³ Wasserstoff statt 21·11 cm³, so dass 7·65 cm³ unverbrannt ausgetrieben wurden. Als nun wieder nach Abpumpen des Sauerstoffs Wasserstoff zugeleitet wurde, wurden bis zu Atmosphärendruck nur 12·17 cm³ aufgenommen. Die durch die rasche Verbrennung bedingte Temperaturerhöhung hat eine Verschweissung und geringere Sorptionsfähigkeit zur Folge.

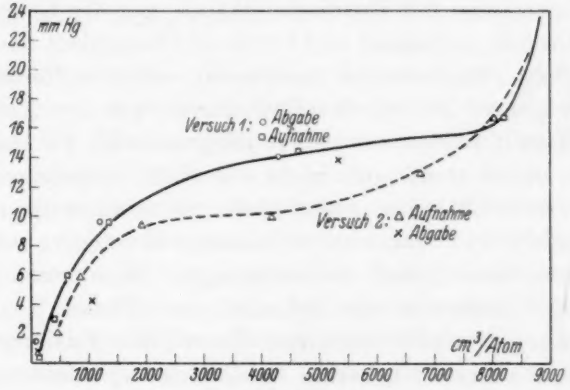


Fig. 3.

Bei einem in analoger Weise mit Osmium ausgeführten Versuch wurden von 13·18 cm³ sorbierten Wasserstoffs bei schneller Zuführung von Sauerstoff nur 5·67 cm³ verbrannt und 7·51 cm³ unverbrannt abgegeben.

Wahrscheinlich wird bei erhöhter Temperatur das Kristallgitter der Metalle derart erweitert, dass solche, die bei gewöhnlicher Temperatur molekularen Wasserstoff nicht aufzunehmen vermögen, dazu bei hoher in der Lage sind. Das befähigt den atomsorbierten Wasserstoff, wie wir oben beim Palladium sahen, unter Verschweissung in molsorbierten überzugehen.

Zusammenfassung.

Es wird gegen die Erwartung festgestellt, dass der von den Metallen Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium bei Atmosphärendruck aufgenommene Wasserstoff bei Druckminderung auf $\sim 10^{-4}$ mm

Hg und 20° C nicht abgegeben wird, während das beim Palladium und zum Teil auch beim Platin der Fall ist. Unsere in der I. Mitteilung gegebene Auffassung über die Natur des von den Platinmetallen sorbierten Wasserstoffs musste deshalb in folgender Weise abgeändert werden.

1. Bei der Aufnahme eines Gases durch ein Metall hat man zu unterscheiden zwischen Molsorption und Atomsorption. Beide Bindungsarten haben kontinuierliche Übergänge zwischen zwei Grenzen, der Bindung eines Wasserstoffmoleküls oder -atoms mit einem isolierten Metallatom einerseits und mit einem im Innern des Kristalls befindlichen andererseits. Innerhalb dieser Grenzen nimmt die Festigkeit jeder dieser Bindungen mit dem Dispersitätsgrad des Metalls zu.

2. Atomsorption hat chemische Aktivierung des Gases (Aufspaltung der Moleküle in Atome) und Druckunabhängigkeit des sorbierten Gases zur Folge. Sie kann nur stattfinden, wenn die Bindungsenergie der Atome grösser ist als die Spaltungsenergie der Molekel. Für Wasserstoff trifft letzteres bei allen Platinmetallen für Aussenatome zu, für die Binnenatome aber nicht. Deshalb ist jeder oberflächensorbierte Wasserstoff atomsorbiert, jeder binnensorbierte molsorbiert und umgekehrt. Der molsorbierte Wasserstoff ist loser gebunden als atomsorbierter und deshalb druckabhängig. Molsorption zeigen bei gewöhnlicher Temperatur nur Palladium und Platin.

Die Frage, in welcher Form sich der von den Platinmetallen aufgenommene Wasserstoff befindet, beantwortet sich folgendermassen:

1. Bei Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium ist er nur atomar, druckunabhängig und nur an der Oberfläche gebunden. Daher sorbieren sie im kompakten Zustand praktisch nicht.

2. Bei Palladium und Platin teils atomar, druckunabhängig an der Oberfläche, teils molekular, druckabhängig im Innern, daher sorbieren sie auch im kompakten Zustand.

Beim Palladium geht der atomsorbierte Wasserstoff leicht in molsorbierten unter Metallverschweissung mit der Zeit über, so dass auch dieser mit der Zeit bei Druckminderung abgegeben wird. Beim Platin ist dieser Übergang weniger leicht, so dass — bei unseren Versuchen wenigstens — keine völlige Abgabe des sorbierten Wasserstoffs bei Entspannung beobachtet werden konnte.

Dresden, Institut f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
Januar 1931.

Das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion.

I. Grundlinien.

Von

E. Abel.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 31.)

Es wird versucht, den Reaktionsfäden, wie sie sich aus dem genannten Reaktionenspiel ergeben, mit möglichster Vollständigkeit nachzugehen. Die — recht komplizierte — Kinetik der Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure zu Kohlensäure wird auf diesem Wege klargestellt.

Dass sich hinter den chemischen Umsetzungen, wie sie sich in relativ einfacher Gestalt bruttogemäss darbieten, im allgemeinen eine ganze Reihe von Einzelvorgängen bergen, ist durch zahllose Untersuchungen erwiesen. Nicht gar so häufig war es bisher möglich, in das Getriebe komplizierterer Reaktionen so tief Einblick nehmen zu können, dass so gut wie sämtliche der vielfach verschlungenen Reaktionswege auch nach der quantitativen Seite hin klar zutage traten. Vorliegende Publikationenreihe setzt sich zum Ziel, solch kritische Detailarbeit auch für Fälle zu leisten, deren Mechanismus wohl bereits als recht verschlungen bezeichnet werden kann. Wenn es, wie ich glaube, geglückt ist, diese experimentell und rechnerisch recht mühevollen Untersuchungen zu einem befriedigenden Ende zu führen, so ist dies nicht zumindest den vielfachen Erfahrungen zu danken, die in unserem Institut auf dem Gebiet der homogenen Lösungskinetik zu sammeln Gelegenheit war, und zu denen meine Mitarbeiter — jeder in seiner besten Art — Vieles und Vielfaches zugetragen haben. Man wird erkennen, dass eine ganze Reihe von Vorarbeiten nötig war, um das gesteckte Ziel — zunächst die Aufklärung einer einzigen Reaktion — zu erreichen. Solchem Arbeitsaufwande gegenüber drängt sich, wie ich schon gelegentlich an anderer Stelle bemerkt habe, vom Standpunkt der Wissenschaftsökonomie die Frage nach dem Nutzeffekt auf: Wie immer man diesen bewerten mag, mir will es scheinen, dass die chemische Kinetik — und nicht nur die Lösungskinetik — auch der ins Einzelne gehenden Linienführung auf die Dauer nicht wird entraten können.

Die Wahl der Reaktion fiel vorerst auf die bekannte Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure zu Kohlensäure, die nach der Bruttogleichung

$$5\,(COOH)_2 + 2\,HJO_3 = J_2 + 10\,CO_2 + 6\,H_2O \qquad (I)$$

verläuft, und zwar war für diese Wahl nicht nur der Umstand bestimmend, dass hinsichtlich des einen Reaktionspartners, Jod, unsererseits bereits mancherlei kinetische Ergebnisse hatten geborgen werden können, sondern auch jener, dass dieser Umsatz vor einiger Zeit[1]) Gegenstand einer lebhaften Diskussion zwischen hervorragenden Fachgenossen gewesen war, die, soweit ich sehe, zu einem befriedigenden Abschluss nicht eigentlich gekommen ist. Aus Gründen der Systematik dürfte es sich empfehlen, in vorliegender Mitteilung (I) lediglich die Grundlinien aufzuzeigen, zu denen die Entwirrung des Reaktionsbildes geführt hat, dies auch deshalb, weil die genannte Reaktion den seltsamen, aber durchaus klar liegenden Fall einer — scheinbar — zweifachen Reaktionskinetik aufweist, sie also in dieser Richtung ein gewisses Sonderinteresse beansprucht. So soll denn hier dem experimentell-numerischen Material, das anschliessend behandelt werden soll, das allgemeine reaktionskinetische Bild, wie es sich feststellen liess, vorausgeschickt werden.

Von vornherein war zu vermuten — und diese Vermutung erwies sich als richtig —, dass zu der den Gegenstand der Untersuchung bildenden Oxydation von Oxalsäure zu Kohlensäure durch Jodsäure die direkte Reaktion (I) nicht irgendwie Wesentliches beiträgt, Oxalsäure mit Jodsäure also nicht direkt zu reagieren vermag. Dann aber war die Folgerung unabweislich, dass das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure in seinem Bruttoverhalten durch den gleichzeitigen Ablauf einer Reihe unabhängiger, bruttogemäss lediglich durch die teilweise Gemeinsamkeit ihrer Partner verknüpfter Reaktionen zustande kommen müsse, wie solche eben durch das Zusammenbestehen der vier Bruttopartner Oxalsäure, Jod, Jodsäure und Wasser — CO_2 kommt in diesem Zusammenhange nicht in Betracht — bedingt sind, das ist der Reaktion zwischen Oxalsäure und Jod:

$$(COOH)_2 + J_2 = 2\,CO_2 + 2\,HJ, \qquad (1)$$

dann — in deren Folge — der bekannten Umsetzung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

[1]) Vgl. hierüber sowie über die Geschichte dieser bereits mehrfach behandelten Reaktion die II. Mitteilung.

und schliesslich der Jodhydrolyse, die unter den obwaltenden Bedingungen praktisch nur zu unterjodiger Säure

$$J_2 + H_2O = HJ + HJO$$

führt, aber auch diesbezüglich nur zu so geringem Ausmass, dass sie praktisch unberücksichtigt bleiben kann. Dann kommt die Stöchiometrie (I) zustande, sobald und soweit

$$2v_1 = 5v_2,$$

wobei hier wie im folgenden unter Reaktionsgeschwindigkeit v die Zahl der in der Zeiteinheit im Sinne der angeschriebenen Reaktionsgleichung vor sich gehenden „Gleichungsformen" verstanden wird.

Aus dieser Überlegung folgt, dass solcherart für die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs von (I) die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs von (1) und (2) notwendig ist, hierfür aber auch hinreichend sein muss, so dass aus der Kinetik der Bruttoteilreaktionen (1) und (2) (Abschn. A) sich die Kinetik von (I) (Abschn. B) muss berechnen lassen. Dies hat sich denn auch in der Tat vollauf erwiesen.

A. Kinetik der Bruttoteilreaktionen (1) und (2).

1. Kinetik der Reaktion zwischen Oxalsäure und Jod.

Reaktion (1)[1]) verläuft über zwei Parallelwege, einerseits (a) direkt, also bruttogemäss nach

$$(COOH)_2 + J_2 = 2CO_2 + 2HJ, \qquad \text{(a)}$$

andererseits (b, c) indirekt über das Hydrolyseprodukt HJO des Jods, also bruttogemäss über die beiden Folgereaktionen:

$$\left.\begin{aligned} J_2 + H_2O &= HJ + HJO, && \text{(b)} \\ HJO + (COOH)_2 &= 2CO_2 + HJ + H_2O. && \text{(c)} \end{aligned}\right\} \text{(b, c)}$$

Für jeden dieser beiden Parallelwege war von vornherein je wieder Spaltung in drei Parallelanteile zu vermuten, entsprechend den drei Molekülformen Oxalsäure $(COOH)_2$, Bioxalation $(COO)_2H'$ und Oxalation $(COO)_2''$, in denen die „Oxalsäure" vorliegt. Dahin abzielende Untersuchungen haben in der Tat eine derartige Sonderung der Reaktionswege ergeben, doch zeigte sich, dass die Reaktion mit Oxalation auf dem direkten Wege (a) so sehr hervortritt, auf dem indirekten (b, c) so sehr zurücktritt, dass diese auf dem ersteren Wege (a) praktisch allein in Betracht kommt, während sie sich umgekehrt auf dem letzteren (b, c) der — zumindest genaueren — Bestimmung entzieht.

[1]) Siehe auch A. Berthoud und H. Bellenot, Helv. chim. Acta **7**, 307. 1924.

Auf dem Wege (a) ist somit die geschwindigkeitbestimmende Nettoreaktion[1])

$$(COO)_2'' + J_2 = 2\,CO_2 + 2\,J', \qquad (a^*)$$

deren Mechanismus einfach in einem Ladungsaustausch gelegen ist, und die zugehörige Geschwindigkeitsgleichung:

$$v_a = -\frac{d_a(Ox'')}{dt} = -\frac{d_a(J_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_a(CO_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_a(J')}{dt} = k_a[Ox''][J_2]^{2})^{3});$$

die Gegenreaktion[4]) ist im Hinblick auf die Lage des Gleichgewichts ohne Belang.

Von den beiden Stufen des Weges (b, c) fällt für die erstere [(b) = (b*)] nach meinen seinerzeitigen Untersuchungen[5]) Brutto- und Nettoreaktion zusammen; ihre Geschwindigkeit ergibt sich aus den Einzelgeschwindigkeiten der beiden gegenläufigen, im Hinblick auf die Gleichgewichtslage beiderseits massgeblichen Teilvorgänge:

$$v_b = -\frac{d_b(J_2)}{dt} = \frac{d_b(H^{\cdot})}{dt} = \frac{d_b(J')}{dt} = \frac{d_b(HJO)}{dt} = k_b[J_2] - \bar{k}_b[H^{\cdot}][J'][HJO].$$

Für die zweite Stufe[6]) (c) mit den geschwindigkeitbestimmenden Reaktionen

(c) und $$HJO + (COO)_2H' = 2\,CO_2 + J' + H_2O \qquad (c^*)$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} v_c &= -\frac{d_c(HJO)}{dt} = -\frac{d_c(Ox'')}{dt} = -\frac{d_c(H^{\cdot})}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_c(CO_2)}{dt} = \frac{d_c(J')}{dt} \\ &= k_c[HJO][OxH_2] + k_c'[HJO][OxH'] + k_c''[HJO][Ox'']^{7}) \\ &= [HJO]\{k_c[OxH_2] + k_c'[OxH'] + k_c''[Ox'']\} \\ &= [HJO]\,\Sigma\, k_c[Ox], \end{aligned}$$

wenn der Kürze halber mit $\Sigma k_c[Ox]$ der Klammerausdruck bezeichnet wird.

---

[1]) Solche Reaktionen seien im folgenden mit einem Sternchen (*) bezeichnet. [2]) Eckige Klammerung bedeutet die Anzahl tatsächlich, runde Klammerung die Anzahl analytisch vorhandener Mole (Grammformelgewichte) pro Liter. — HJO—$H^{\cdot}$ ist in ($H^{\cdot}$) nicht mit eingerechnet. — An Stelle der Symbole $[(COOH)_2]$, $[(COO)_2H']$, $[(COO)_2'']$ und $((COO)_2'')$ werden die Symbole $[OxH_2]$, $[OxH']$, $[Ox'']$ und (Ox'') gebraucht. [3]) Aktivitätskoeffizienten werden in diesen, die Kinetik zunächst nur in den Grundlinien behandelnden Ausführungen durchweg gleich Eins gesetzt. [4]) Mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes schätzungsweise berechnet. [5]) E. Abel, Z. physikal. Ch. **136**, 161. 1928. [6]) Das Gleichgewicht von (c) liegt gleichfalls vollkommen rechts. [7]) In allgemeiner Form angesetzt; vgl. oben.

Aus der Koexistenz der Differentialgleichungen für v_a, v_b und v_c folgt sohin für die Kinetik der Reaktion (1) zwischen Oxalsäure und Jod:

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = -\frac{d_a(J_2)}{dt} - \frac{d_b(J_2)}{dt} = k_a[J_2][Ox''] + k_b[J_2] - \bar{k}_b[H^+][J'][HJO]$$

$$-\frac{d(Ox'')}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(CO_2)}{dt} = -\frac{d_a(Ox'')}{dt} - \frac{d_c(Ox'')}{dt}$$

$$= k_a[J_2][Ox''] + [HJO]\,\Sigma k_c[Ox],$$

wobei die Konzentrationen der Partner sich an Hand der beiden Umsatzvariablen aus den stöchiometrischen Beziehungen

$$d(HJO) = d(H^+) = -d(J_2) - (-d(Ox''))$$
$$d(J') = -d(J_2) + (-d(Ox''))$$

ergeben.

Diese beiden simultanen Differentialgleichungen gehen praktisch in eine einzige Geschwindigkeitsgleichung über, sobald hinsichtlich der Zwischenverbindung HJO praktisch jene Konzentration ($[HJO]_s$) erreicht ist, für die ich an anderer Stelle[1]) die Bezeichnung „quasistationär"[2]) vorgeschlagen habe, und die dadurch gekennzeichnet ist, dass

$$\frac{d(HJO)}{dt} = v_b - v_c = k_b[J_2] - \bar{k}_b[H^+][J'][HJO]_s - [HJO]_s\,\Sigma k_c[Ox] = 0,$$

also

$$[HJO]_s = \frac{k_b[J_2]}{\bar{k}_b[H^+][J'] + \Sigma k_c[Ox]}.$$

Man erkennt, dass $[HJO]_s$ der Gleichgewichtskonzentration

$$[HJO]_{sg} = K_b\frac{[J_2]}{[H^+][J']},$$

wo $K_b\left(=\frac{k_b}{\bar{k}_b}\right)$ die Hydrolysekonstante von Jod ist, um so näher kommen wird, in je höherem Masse die Ungleichung erfüllt ist:

$$\frac{\Sigma k_c[Ox]}{\bar{k}_b[H^+][J']} \ll 1.$$

Die Zeit, die bis zur Bildung von $100\,p\,\%$ der quasistationären Konzentration verstreicht, ergibt sich durch Integration der Diffe-

[1]) E. Abel, loc. cit. [2]) Im folgenden häufig auch schlechthin „stationär" genannt.

rentialgleichung für $\frac{d(HJO)}{dt}$ [1]) unter Einsetzung der bezüglichen Grenzen zu:

$$t_p = \frac{1}{\bar{k}_b[H^{\cdot}][J'] + \Sigma k_c[Ox]} \ln \frac{1}{1-p};$$

sie ist im Hinblick auf die numerischen Beträge der Koeffizienten k selbst für ganz nahe an Eins heranreichendes p so geringfügig, dass praktisch während des gesamten Reaktionsverlaufs (Quasi-) Stationarität in der Tat zu Recht besteht.

Dann liegt stöchiometrischer Verlauf von (1) vor, mit der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\begin{aligned} v_1 &= -\frac{d_1(Ox'')}{dt} = -\frac{d_1(J_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_1(CO_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_1(J')}{dt} \\ &= [J_2]\left\{k_b + k_a[Ox''] - \frac{k_b\bar{k}_b[H^{\cdot}][J']}{\bar{k}_b[H^{\cdot}][J'] + \Sigma k_c[Ox]}\right\} \\ &= [J_2]\left\{k_a[Ox''] + \Sigma k_c[Ox]\frac{k_b}{\bar{k}_b[H^{\cdot}][J'] + \Sigma k_c[Ox]}\right\}. \end{aligned}$$

Innerhalb des weiten Bereichs, in welchem die experimentellen Ergebnisse Identifizierung von $[HJO]_s$ mit $[HJO]_{sg}$ rechtfertigen, geht diese Gleichung über in

$$\begin{aligned} v_1 &= [J_2]\left\{k_a[Ox''] + K_b\frac{k_c[OxH_2] + k_c'[OxH']}{[H^{\cdot}][J']}\right\} \\ &= [J_2][Ox'']\left\{k_a + \frac{K_b}{K_0'}\frac{\frac{k_c}{K_0}[H^{\cdot}] + k_c'}{[J']}\right\}, \end{aligned}$$

wenn mit K_0 und mit K_0' die Dissoziationskonstante für die erste und für die zweite Stufe der Dissoziation der Oxalsäure bezeichnet wird.

Da Jodion bei der Reaktion gebildet wird, so wirkt dieses als negativer Autokatalysator, und zwar in um so höherem Grade, je mehr der erste Term gegenüber dem zweiten zurücktritt, je saurer also die Lösung ist. Ein anderer Ausdruck hierfür ist, dass sich das Nebeneinander der beiden Wege (a) und (b, c) derart vollzieht, dass bei niedriger Jodidkonzentration der indirekte vorherrschend wird. Sofern und soweit dies der Fall ist, lautet die Geschwindigkeitsgleichung — etwa bei praktischer Konstanz der übrigen Partner, bei Ausschluss eines Zusatzes von Jodid und solange $[J_2] \doteq (J_2)$ —:

[1]) Bei weitaus zulässiger Konstantsetzung der Konzentrationen der Bruttopartner.

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = \frac{\text{prop}}{(CO_2)}$$

oder
$$(CO_2) = \text{prop}' \sqrt{t}.$$

Was die (formale) positiv katalytische Rolle der $H^{\cdot}$-Ionen betrifft, so wird dieselbe, wie man erkennt, von deren gegenläufigem Einfluss auf Herabminderung von $[Ox'']$ bei Konstanz von (Ox'') überlagert.

Eine geschwindigkeitbestimmende Rolle von Trijodion konnte aus keinem der Reaktionswege nachgewiesen werden.

2. Kinetik der Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwassersäure.

Hinsichtlich dieser Kinetik sei auf die Untersuchung verwiesen, die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit K. HILFERDING[1]) veröffentlicht habe; die Beschäftigung mit der in Rede stehenden Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure war es, die uns zu der Frage veranlasst hat, ob den beiden wohlbekan ten Reaktionswegen[2])

$$JO_3' + 2H^{\cdot} + 2J' \quad = 2HJO + JO' \qquad (d_1^*)$$

und
$$JO_3' + 2H^{\cdot} + J' + J_3' = 2HJO + J_3O'\ ^3) \qquad (d_2^*)$$

nicht noch ein dritter, in J' monomolarer[4]) Weg parallel laufe:

$$JO_3' + 2H^{\cdot} + J' = HJO_2 + HJO, \qquad (d_3^*)$$

der, gleich (d_1^*) und (d_2^*)[5]), mit seiner „unendlich schnell" verlaufenden Folgereaktion

$$HJO_2 + HJ \quad = 2HJO$$

zu
$$HJO_3 + 2HJ = 3HJO \qquad (d)$$

führe, welcher dreifachen Bildungsweise sich die gemeinschaftliche Folgereaktion („inverse Jodhydrolyse")

$$HJO + H^{\cdot} + J' = J_2 + H_2O \qquad (\bar{b}^*)$$

anschliesst.

Eine eingehende Untersuchung ergab, dass diese Frage zu bejahen ist, so dass — für den weiten Bereich, innerhalb dessen für (d_1^*) bis (d_3^*) die Gegenreaktionen ausser Betracht bleiben können — die Differentialgleichungen gelten:

---

[1]) E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physikal. Ch. **136**, 186. 1928. [2]) Vgl. auch E. ABEL und F. STADLER, Z. physikal. Ch. **122**, 49. 1926. Daselbst nähere Literatur. [3]) Oder $JO'+J_2$; vgl. A. SKRABAL, z. B. Z. Elektrochem. **17**, 665. 1911. [4]) Vgl. A. SKRABAL, der aus Analogiegründen die Möglichkeit des Vorliegens eines solchen Weges bereits (Z. Elektrochem. **30**, 109. 1924) diskutiert hatte. [5]) Der Einfachheit halber ist in diesem Zusammenhange zwischen HJO und HJ_3O nicht unterschieden.

$$v_{\bar{d}_1}+v_{\bar{d}_2}+v_{\bar{d}_3}=v_{\bar{d}}=-\frac{d_{\bar{d}}(JO_3')}{dt}=-\frac{1}{3}\frac{d_{\bar{d}}(H^{\cdot})}{dt}=-\frac{1}{2}\frac{d_{\bar{d}}(J')}{dt}=\frac{1}{3}\frac{d_{\bar{d}}(HJO)}{dt}$$
$$=[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']\{k_{\bar{d}_3}+k_{\bar{d}_1}[J']+k_{\bar{d}_2}[J_3']\}\ ^1)$$
$$\bar{v}_b=-v_b=-\frac{d_b(HJO)}{dt}=-\frac{d_b(H^{\cdot})}{dt}=-\frac{d_b(J')}{dt}=\frac{d_b(J_2)}{dt}$$
$$=\bar{k}_b[HJO][H^{\cdot}][J']-k_b[J_2],$$

wobei sich die Momentankonzentrationen der Partner an Hand der beiden Umsatzvariabeln aus den stöchiometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} d(HJO) &= 3(-d(JO_3')) - d(J_2) \\ -d(J') &= 2(-d(JO_3')) + d(J_2) \\ -d(H^{\cdot}) &= 3(-d(JO_3')) + d(J_2) \end{aligned}$$

ergeben.

Im quasistationären Zustande, der, wie man leicht übersieht, zu $100\,p\,\%$ innerhalb einer Zeitdauer

$$t_p=\frac{1}{\bar{k}_b[H^{\cdot}][J']}\ln\frac{1}{1-p}$$

erreicht wird, und der durch

$$\frac{d(HJO)}{dt}=3[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']\{k_{\bar{d}_3}+k_{\bar{d}_1}[J']+k_{\bar{d}_2}[J_3']\}$$
$$+k_b[J_2]-\bar{k}_b[H^{\cdot}][J'][HJO]_s=0$$

gekennzeichnet ist, liegt praktisch stöchiometrischer Verlauf der Reaktion (2) vor, mit der Geschwindigkeitsgleichung:

$$v_2=-\frac{d_2(JO_3')}{dt}=-\frac{1}{6}\frac{d_2(H^{\cdot})}{dt}=-\frac{1}{5}\frac{d_2(J')}{dt}=\frac{1}{3}\frac{d_2(J_2)}{dt}$$
$$=[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']\{k_{\bar{d}_3}+k_{\bar{d}_1}[J']+k_{\bar{d}_2}[J_3']\}.$$

Mit der Gleichgewichtskonzentration $[HJO]_{sg}$ fällt $[HJO]_s$ praktisch zusammen, wenn

$$\frac{3[JO_3'][H^{\cdot}]^2[J']\{k_{\bar{d}_3}+k_{\bar{d}_1}[J']+k_{\bar{d}_2}[J_3']\}}{k_b[J_2]}\ll 1.$$

B. Kinetik der Reaktion (I) zwischen Oxalsäure und Jodsäure.

Wie aus dem eingangs Gesagten hervorgeht, formuliert sich die Kinetik von (I) eindeutig auf Grund der Kinetik von (1) und (2). Die gewonnene Einsichtsnahme in deren Mechanismus lässt allerdings für das Zusammenbestehen dieser beiden Vorgänge eine erheblich tiefere

[1]) Ohne Berücksichtigung des Einflusses der ionalen Konzentration; vgl. S. 170, Anm. 3.

gegenseitige Einflussnahme voraussehen, als die teilweise Gemeinsamkeit der Bruttopartner dies äusserlich bedingen würde; ihre innere Verknüpfung besorgt die beiden Reaktionen gemeinsame Zwischenverbindung *HJO*, natürlich nur so weit, als diese Gemeinsamkeit in der Tat vorliegt, das ist in bezug auf (1)-hinsichtlich des Reaktionsweges (b, c); diesen aber rückt, im Sinne der obigen Ausführungen, bei Gleichzeitigkeit beider Reaktionen (1) und (2) die numerische Lage der Geschwindigkeitskoeffizienten, insbesondere die durch sie

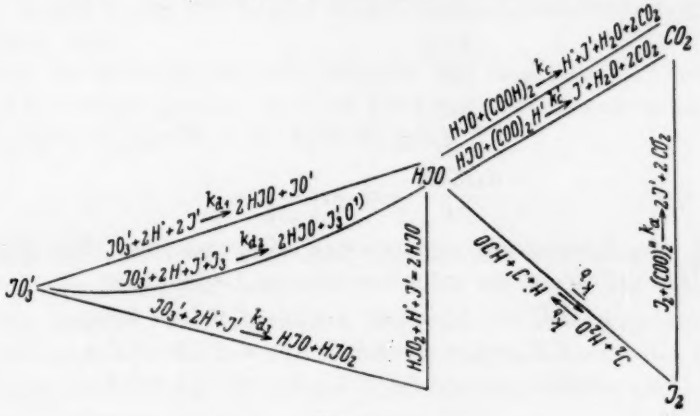


Fig. 1.

bedingte ganz ausserordentliche Herabdrückung der J'-Konzentration, vollauf in den Vordergrund. Dies bedeutet, dass, da jede Reaktionsbahn jeweils nur in einer Richtung durchlaufen werden kann und (b) gemäss (I) im Sinne von Jodentwicklung verläuft, Reaktion (1) nur zu jenem (kleinen) Anteil statthat, zu dem (1) über (a) vor sich geht; für den restlichen (überwiegenden) Teil der entwickelten CO_2 ist *HJO* Verzweigungsstelle, von der aus es einerseits zu Oxydation der Oxalsäure, andererseits zu Oxydation von Jodwasserstoffsäure kommt, wobei im (alsbald sich einstellenden) quasistationären Zustande diese Verteilung zwangsläufig zu stöchiometrischen Verhältnissen, das ist im vorliegenden Falle zur Stöchiometrie (I) führt. Einen Überblick über dieses recht komplizierte Reaktionenspiel gibt Fig. 1[2]).

[1]) Vgl. S. 173, Anm. 3. [2]) Vgl. K. Hilferding, Diss., Wien, philosophische Fakultät der Universität, 1929. Der werktätigen und verständnisvollen Mitarbeit Herrn Hilferdings auch an diesen theoretischen Überlegungen sei hier mit Dank und mit besonderer Anerkennung gedacht.

Im gemeinschaftlichen System unterliegen die zeitlichen Konzentrationsveränderungen gemäss Abschnitt A nachfolgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$-\frac{d(JO_3')}{dt} = v_a,$$

$$-\frac{d(Ox'')}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(CO_2)}{dt} = v_a + v_c,$$

$$-\frac{d(H^-)}{dt} = -v_b + v_c + 3v_d,$$

$$\frac{d(J_2)}{dt} = -v_a - v_b,$$

$$\frac{d(J')}{dt} = 2v_a + v_b + v_c - 2v_d,$$

$$\frac{d(HJO)}{dt} = v_b - v_c + 3v_d,$$

wobei die Momentankonzentrationen sich aus den drei Umsatzvariabeln auf Grund der stöchiometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} -d(H^-) &= \quad (-d(Ox'')) + 3(-d(JO_3')) + d(J_2) \\ d(J') &= \quad (-d(Ox'')) - 2(-d(JO_3')) - d(J_2) \\ d(HJO) &= -(-d(Ox'')) + 3(-d(JO_3')) - d(J_2) \end{aligned}$$

ergeben.

Für die (praktische) Stöchiometrie von (I), gekennzeichnet durch die Einstellung von J' und HJO in die quasistationären Konzentrationen

$$[J']_s = \xi_s \quad \text{und} \quad [HJO]_s = \eta_s,$$

folgt die Bedingung:

$$\begin{aligned} \frac{d(J')}{dt} &= 2k_a[Ox''][J_2] + k_b[J_2] - \bar{k}_b[H^-]\xi_s\eta_s + \eta_s \Sigma k_c[Ox] \\ &\quad - 2[JO_3'][H^-]^2\xi_s\{k_{d_3} + k_d^*\xi_s\} = 0 \\ \frac{d(HJO)}{dt} &= k_b[J_2] - \bar{k}_b[H^-]\xi_s\eta_s - \eta_s \Sigma k_c[Ox] \\ &\quad + 3[JO_3'][H^-]^2\xi_s\{k_{d_3} + k_d^*\xi_s\} = 0\ ^1), \end{aligned}$$

wobei im Hinblick auf das Trijodiongleichgewicht (K_J) — unter weitaus zulässiger Identifizierung von $[J_2]$ mit (J_2) —

$$k_d^* = \frac{k_{d_1}K_J + k_{d_2}(J_2)}{K_J}$$

gesetzt wurde.

[1]) Man erkennt, dass an Stelle einer der beiden Stationaritätsgleichungen

$$2k_a[Ox''][J_2] + 2\eta_s \Sigma k_c[Ox] - 5[JO_3'][H^-]^2\xi_s\{k_{d_3} + k_d^*\xi_s\} = 0$$

treten kann.

Demnach lautet die Geschwindigkeitsgleichung von (I):

$$v_{\mathrm{I}} = -\frac{1}{2}\frac{d(JO_3')}{dt} = -\frac{1}{5}\frac{d(Ox'')}{dt} = \frac{d(J_2)}{dt} = \frac{1}{10}\frac{d(CO_2)}{dt} = \frac{v_a + v_c}{5}$$

$$= \frac{v_d}{2} = \frac{1}{5}v_1^{\mathrm{I}\,2}) = \frac{1}{2}v_2^{\mathrm{I}\,1}) = \frac{1}{5}\{k_a[Ox''][J_2] + \eta_s \Sigma k_c[Ox]\}$$

$$= \frac{1}{2}[JO_3'][H^{\cdot}]^2 \xi_s \{k_{d_3} + k_d^* \xi_s\},$$

wobei ξ_s und η_s aus den beiden obigen Stationaritätsbedingungen zu berechnen sind.

Für das Teilungsverhältnis zwischen den Reaktionen (c) und (b) an der Verzweigungsstelle, woselbst HJO einerseits Oxalsäure zu CO_2, andererseits Jodion zu Jod oxydiert, gilt:

$$\frac{v_c}{v_b} = \frac{v_c}{3v_d - v_c} = \frac{5v_c}{6v_a + v_c};$$

man erkennt, dass dieses Verhältnis nur dann 5:1 wird, wenn v_a gegenüber v_c vernachlässigbar ist.

Der (infolge der numerischen Lage der Geschwindigkeitskoeffizienten) ausserordentlich kurze Zeitraum, während dessen der quasistationäre Zustand mit hinreichender Annäherung erreicht wird, ergibt sich im Zusammenhalt mit

$$\frac{d(J')}{d(HJO)} = \frac{2v_a + v_b + v_c - 2v_d}{v_b - v_c + 3v_d}$$

durch Integration von $\frac{d(J')}{dt}$ oder von $\frac{d(HJO)}{dt}$ zwischen den bezüglichen Grenzen; da die Rechnung recht umständlich ist, sei sie in allgemeiner Form an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Die Auflösung der beiden obigen Stationaritätsbedingungen nach ξ_s und η_s führt zu einer Gleichung dritten Grades, bietet also prinzipiell keine Schwierigkeiten. Da jedoch, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, der die geschlungene Klammer enthaltene Faktor nur in einem schmalen Übergangsbereiche vollständig in die Rechnung übernommen werden muss, diesseits und jenseits dieses Bereiches aber dieser Faktor sich praktisch zu k_{d_3} bzw. $k_d^* \xi_s$ vereinfacht, d. h. dank

[1]) v_1^{I} und v_2^{I} bedeuten die im Abschn. A für die Teilreaktionen (1) und (2) angegebenen Geschwindigkeiten, wobei selbstverständlich für ξ_s und η_s die bei Bestand von (I) zu Recht bestehenden stationären Konzentrationen einzusetzen sind.

der numerischen Beträge der Geschwindigkeitskoeffizienten im allgemeinen bezüglich J' entweder praktisch rein monomolarer oder praktisch rein bimolarer Verlauf vorliegt, so kommt insbesondere diesen beiden Extremen, die praktisch die vorherrschenden Fälle darstellen, besonderes Interesse zu, und diese sollen daher im folgenden zunächst behandelt werden.

Monomolarer Fall.

Die quasistationären Konzentrationen der Zwischenstoffe J' und HJO ergeben sich zu:

$$\xi_s = A(1+\sqrt{1+B})$$

$$\eta_s = \frac{5k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]^2\xi_s - 2k_a[J_2][Ox'']}{2\sum k_c[Ox]},$$

wenn

$$A = \frac{2k_a\bar{k}_b[Ox''][J_2] + k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]\sum k_c[Ox]}{10\bar{k}_b k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]^2}$$

$$B = \frac{40\bar{k}_b k_{d_3}[JO'_3][J_2][H^\cdot]\{k_a[Ox''] + k_b\}\sum k_c[Ox]}{\{2k_a\bar{k}_b[Ox''][J_2] + k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]\sum k_c[Ox]\}^2}.$$

Daher lautet die Geschwindigkeitsgleichung für (I), sofern die Oxydation etwa an der entwickelten Kohlensäure verfolgt wird:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = 10v_I = 5k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]^2 A\{1+\sqrt{1+B}\}.$$

Die quasistationären Konzentrationen lassen sich, wie man sich leicht überzeugt, mit um so grösserer Annäherung mit den Gleichgewichtskonzentrationen identifizieren, in je höherem Masse die Ungleichungen erfüllt sind:

$$B \gg 1$$

$$\frac{k_a[Ox'']}{k_b} \ll 1$$

und

$$\frac{k_a[Ox'']\sqrt{[J_2]}}{\sqrt{\frac{5}{2}K_b k_{d_3}[JO'_3][H^\cdot]\sum k_c[Ox]}} \ll 1.$$

In dem weiten Bereiche, in welchem diese Voraussetzungen erfüllt sind, also

$$\xi_s\eta_s \doteq \xi_{sg}\eta_{sg} = K_b\frac{[J_2]}{[H^\cdot]},$$

lautet dann die — auch aus der Gleichsetzung der Lieferungs- und Verbrauchsgeschwindigkeit für J' unmittelbar folgende — Stationaritätsbedingung:

$$2v_a + 2v_c = 5v_d$$

oder

$$2k_a[Ox'']\{J_2] + 2\eta_{sg}\Sigma k_c[Ox] = 5k_{d_3}[JO_3'][H^{\cdot}]^2\xi_{sg} = \frac{5K_bk_{d_3}[JO_3'][J_2][H^{\cdot}]}{\eta_{sg}},$$

mithin

$$\eta_{sg} = \frac{1}{2\Sigma k_c[Ox]}\{\sqrt{k_a^2[Ox'']^2[J_2]^2 + 10K_bk_{d_3}[JO_3'][J_2][H^{\cdot}]\Sigma k_c[Ox]} - k_a[Ox''][J_2]\}.$$

Eingesetzt in v_I, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Reaktion (I), wieder verfolgt an CO_2:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = k_a[Ox'']\{J_2] + \sqrt{k_a^2[Ox'']^2[J_2]^2 + 10K_bk_{d_3}[JO_3'][J_2][H^{\cdot}]\Sigma k_c[Ox]}$$

oder im Hinblick auf die dritte der obigen Ungleichheitsbeziehungen:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = \sqrt{10K_bk_{d_3}}\sqrt{[JO_3'][J_2][H^{\cdot}]\Sigma k_c[Ox]},$$

wo $$\Sigma k_c[Ox] = k_c[OxH_2] + k_c'[OxH^{\cdot}] = \frac{[OxH_2]}{[H^{\cdot}]}\{k_c[H^{\cdot}] + k_c'K_O\},$$

eine gewiss merkwürdige Wurzelformel, die sich in grossem Umfange vorzüglich bestätigen liess. Sie führt zu dem elliptischen Integral

$$\int \frac{dx}{\sqrt{(2a-x)(5b-x)(10c+x)\{ak_c(5d-6x) + 5k_c'K_O\}}} = t\sqrt{\frac{\beta K_bk_{d_3}}{50}} + C,$$

wenn x die zur Zeit t entwickelten Mole/Liter CO_2, a bzw. b, c, d die (analytischen) Anfangskonzentrationen (g-Formelgewichte pro Liter) (Ox''), bzw. (JO_3'), (J_2), $(H^{\cdot})$ und α und β die — während des Reaktionsverlaufes als konstant angenommenen bzw. gemittelten — Verhältnisse $\frac{[H^{\cdot}]}{(H^{\cdot})}$ und $\frac{[OxH_2]}{(Ox'')}$ bedeuten.

Die positiv autokatalytische Rolle des Reaktionsproduktes Jod bringt die Gleichung scharf zum Ausdruck.

Die Berechtigung, mit Stationarität praktisch vom Beginn des Reaktionsverlaufes an zu rechnen, leitet sich von der (verschwindend kurzen) Zeitdauer t_p ab, während welcher die stationäre Konzentration bis zu (nahe an 100 heranreichenden) $100\,p\,\%$ erreicht wird; diese Zeitdauer ergibt sich unter obigen Bedingungen durch Integration von[1])

[1]) Der direkte Weg (a) tritt unter den Versuchsverhältnissen völlig zurück.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2K_b[J_2]\Sigma k_c[Ox]}{[H^+]\xi} - 5k_{d_3}[JO'_3][H^+]^2\xi$$

zu $$t_p = \frac{1}{10k_{d_3}[JO'_3][H^+]^2} \ln \frac{1}{1-p^2}.$$

Bimolarer Fall.

Im Hinblick auf die Schwerfälligkeit der exakten Gleichung — die Auflösung der allgemeinen Stationaritätsbedingungen (S. 176) führt zu unhandlichen Ausdrücken — sei die Entwicklung auf jenen auch innerhalb des bimolaren Gebietes praktisch fast ausschliesslich vorliegenden Fall beschränkt — sein Zutreffen ist, wie man leicht findet, an die Voraussetzung[1])

$$\frac{2\Sigma k_c[Ox]}{15\bar{k}_b}\sqrt{\frac{k_d^*[JO'_3]}{3k_b[J_2]}} \ll 1$$

geknüpft —, in welchem die quasistationären Konzentrationen von J' und HJO mit deren Gleichgewichtskonzentrationen praktisch zusammenfallen.

Dann lautet die Stationaritätsbedingung:

$$2\eta_{sg}\Sigma k_c[Ox] = 5k_d^*[JO'_3][H^+]^2\xi_{sg}^2 = \frac{5K_b^2k_d^*[JO'_3][J_2]^2}{\eta_{sg}^2},$$

mithin $$\eta_{sg} = \sqrt[3]{\frac{5K_b^2k_d^*[JO'_3][J_2]^2}{2\Sigma k_c[Ox]}}$$

und eingesetzt in v_I:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = \sqrt[3]{20K_b^2k_d^*}\sqrt[3]{[JO'_3][J_2]^2(\Sigma k_c[Ox])^2}$$

oder (bezüglich der Bezeichnungen vgl. oben S. 179)

$$\int\sqrt[3]{\frac{(5d-6x)^2}{(2a-x)^2(5b-x)(10c+x)^2\{\alpha k_c(5d-6x)+5k'_cK_O\}^2}}\,dx = t\cdot\sqrt[3]{\left(\frac{\beta K_b}{10\alpha}\right)^2k_d^*} + C.$$

Demnach liegt hier der bemerkenswerte Fall vor, dass ein und dieselbe Reaktion — freilich nur scheinbar, aber in einer sich experimentell scharf auswirkenden Weise — doppelte Kinetik aufweist: die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure verläuft, ganz entsprechend dem hier wiedergegebenen Mechanismus, bald nach dem Quadratwurzel-, bald nach obigem Kubikwurzelgesetz, eine Unterschiedlichkeit, von der,

[1]) Wieder unter Vernachlässigung des gänzlich zurücktretenden Weges (a).

wie man erkennt, in besonders hohem Masse die $H^{\cdot}$-Abhängigkeit betroffen ist.

Die induzierende Wirksamkeit von Jod wird natürlich auch durch die „bimolare" Formel zum Ausdruck gebracht.

Die Zeitdauer bis zur Erreichung von $100\,p\,\%$ der stationären Konzentration (sg) rechnet sich zu

$$t_p = \frac{1}{15[H^{\cdot}]\sqrt[3]{\frac{2}{5}K_b k_d^{*2}[JO_3^{\cdot}]^2[J_2]\Sigma k_c[Ox]}}\left\{\ln\frac{1}{1-p}+\frac{1}{2}\ln(p^2+p+1)\right.$$
$$\left.-\sqrt{3}\left(\frac{\pi}{6}-\text{arc}^{1})\,\text{tang}\,\frac{2p+1}{\sqrt{3}}\right)\right\}.$$

Allgemeiner Fall.

In der — recht engen — Übergangszone, innerhalb der die Konzentrationsverhältnisse derart liegen, dass jeder der Reaktionswege, der monomolare und der bimolare, zu erheblichem Ausmasse beschritten wird, geht natürlich die einfache Wurzelbeziehung verloren. Für die Geschwindigkeit der CO_2-Entwicklung ergibt sich dann (wieder für die Einstellung sg):

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = 2\,\eta_{sg}\,\Sigma k_c[Ox]^{2})$$
$$\eta_{sg} = C_+ + C_-$$
$$C_\pm = \sqrt[3]{D \pm \sqrt{D^2 - E^3}}$$
$$D = \frac{5K_b^2 k_d^*[JO_3^{\cdot}][J_2]^2}{4\,\Sigma k_c[Ox]}$$
$$E = \frac{5K_b k_{d_3}[JO_3^{\cdot}][J_2][H^{\cdot}]}{6\,\Sigma k_c[Ox]}.$$

Das Verhältnis der Ausmasse der beiden Reaktionsanteile

$$\frac{\text{monomolar}}{\text{bimolar}} = \frac{k_{d_3}}{k^*\xi_s}$$

wächst, wie man leicht übersieht, mit abnehmendem Oxalsäure- und Jod- und mit zunehmendem Jodat- und Säuregehalt.

Zusammenfassung.

1. Es wird das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure einer eingehenden kinetischen Analyse unterworfen.

[1]) Der Arcus liegt im ersten Quadranten. [2]) Vgl. S. 180, Anm. 1.

2. Diesem Reaktionenspiel erwächst als Bruttoreaktion die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure zu Kohlensäure, deren kinetische Grundlinien hierdurch aufgezeigt erscheinen.

3. Diese Oxydation stellt sich kinetisch dar als das Ergebnis des gleichzeitigen Verlaufes zweier unabhängiger Bruttoteilvorgänge, des Umsatzes zwischen Oxalsäure und Jod und zwischen Jodsäure und Jodid, deren Verknüpfung zur Stöchiometrie der vorgenannten Reaktion durch die automatische Einstellung der sich bildenden Zwischenstoffe *HJO* und *J'* in die jeweiligen quasistationären Konzentrationen gewährleistet ist.

4. Die in weiterem Umfange bisher noch nicht bekannte Kinetik des einen der beiden Bruttoteilvorgänge, der Umsetzung zwischen Oxalsäure und Jod, wird ermittelt.

5. Diese geht auf zwei Parallelwegen, einerseits direkt, andererseits indirekt über unterjodige Säure, vor sich und gabelt sich ausserdem in spezifischer Weise entsprechend den drei Molekülformen, in denen Oxalsäure vorliegt.

6. Es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen die quasistationären Konzentrationen mit den Gleichgewichtskonzentrationen zusammenfallen.

7. Die Entwirrung des Reaktionenspieles führt zu der Merkwürdigkeit einer (scheinbar) doppelten Kinetik der Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure.

8. Die positiv autokatalytische Rolle des Reaktionsproduktes Jod findet, wie in qualitativer, so nun auch in quantitativer Beziehung ihre Aufklärung.

9. Es sind acht Geschwindigkeitskoeffizienten, die das Getriebe zwischen Oxalsäure, Jod, Jodation und Jodion beherrschen; soweit sie nicht bereits — teilweise aus früheren Veröffentlichungen des Verfassers — bekannt sind, erfolgt deren numerische Festlegung in einer nachfolgenden Publikation.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Über ein Viscosimeter für konstante Durchlaufgeschwindigkeit.

Von

W. Herold und **K. L. Wolf.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 31.)

Es wird ein Flüssigkeitsviscosimeter für konstante Durchlaufgeschwindigkeit kurz beschrieben.

Bei der Untersuchung der inneren Reibung von Flüssigkeiten hatte die Benutzung des Viscosimeters nach THORPE-RODGER in der Ausführung der Firma Köhler, Leipzig, ergeben, dass, abgesehen von

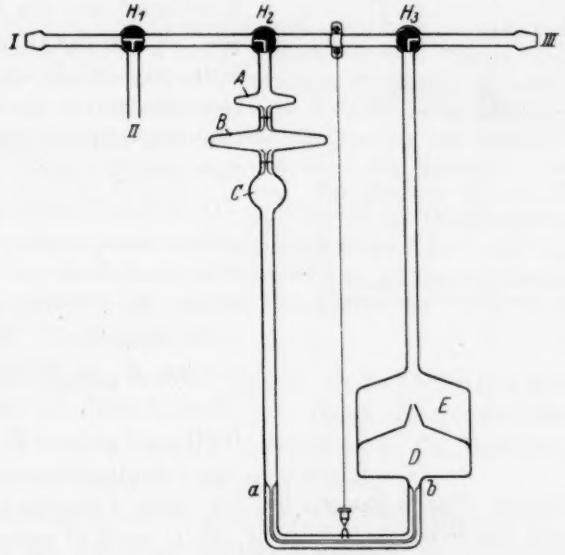


Fig. 1.

der leichten Zerbrechlichkeit des Apparats, ein Nachteil in der Inkonstanz der Durchlaufgeschwindigkeit liegt[1]). Wir haben für unsere Messungen daher ein Viscosimeter konstruiert, welches stabil ist, möglichst konstante Strömungsgeschwindigkeit besitzt, unter genau

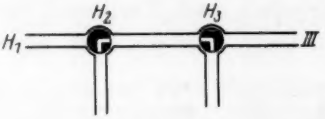
[1]) Diese Inkonstanz bedingt z. B. auch, dass gleiche Temperaturschwankungen des Thermostaten zu verschiedenen Zeiten der Messung verschiedenen Einfluss auf die Durchlaufzeit ausüben, sich im Mittel also nicht herausheben.

reproduzierbaren Bedingungen (gleiche treibende Kraft und gleiche Flüssigkeitsmenge) arbeitet und gestattet, die Messung bei beliebigem Druck — eventuell auch mit Überdruck zur Erhöhung der treibenden Kraft — unter einem indifferenten Gas vorzunehmen, und schliesslich eine saubere Rückgewinnung der untersuchten Flüssigkeit und leichte Reinigung der Apparatur ermöglicht.

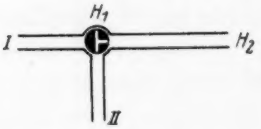
Das Viscosimeter (siehe Fig. 1) besitzt einen Dreiweghahn H_1 und zwei Doppelweghähne H_2 und H_3. Die Gefässe A und B sind flache Rotationsellipsoide, C ist kugelförmig. Oberhalb des Gefässes A ist eine Marke M_1, zwischen A und B die Marke M_2 und zwischen B und C die Marke M_3 angebracht. Zwischen a und b befindet sich die Kapillare, die bei b in das Gefäss D (Inhalt grösser als die Summe der Inhalte von A, B und C) mündet, welches einen Überlauf nach E besitzt. I, II und III sind mit Schliffansatz versehen; dazu passen ein Ansatzrohr, ein T-Rohr und ein Luftfilter. Zum Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden H_1 in Stellung 3 der Figur 2 und H_2 und H_3 in Stellung 1 gebracht; an II ist das Vorratsgefäss mit Flüssigkeit angeschlossen. Durch Saugen bei III (bzw. Überdruck im Vorratsgefäss) wird die Flüssigkeit über A, B, C nach D gebracht. Ist genügend Flüssigkeit eingeführt, so wird H_1 in Stellung 4 umgelegt; dadurch läuft die zwischen H_1 und H_2 befindliche Flüssigkeit nach A, die im Steigrohr befindliche in das Vorratsgefäss zurück. H_2 und H_3 werden auf Stellung 2 gebracht, so dass H_2, A, B, C, D, E, H_3 ein nach aussen abgeschlossenes System bilden. Die Flüssigkeit fliesst aus A, B, C nach D ab, der Überschuss läuft nach E, und in dem Schenkel a stellt sich der Flüssigkeitsspiegel etwa auf gleiche Höhe mit dem Überlauf in D[1]). Zur Messung werden H_1 in Stellung 5 und H_2 und H_3

Stellung 1: H_2 und H_3 wie in Fig. 1.

Stellung 2:



Stellung 3:



Stellung 4: H_1 wie in Fig. 1.

Stellung 5:

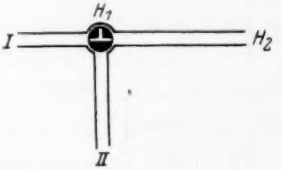


Fig. 2.

[1]) Einige Millimeter Höhendifferenz spielen keine Rolle; da die Oberfläche

in Stellung 1 gebracht und dann durch Saugen bei *I* (vor *III* wird ein Luftfilter geschaltet) oder bei Untersuchung leicht flüchtiger Stoffe oder Lösungen durch Überdruck bei *III* die Flüssigkeit aus *D* nach *C*, *B* und *A* gehoben bis zur Marke M_1. Dann werden H_2 und H_3 wieder in Stellung 2 umgelegt. Während des Sinkens des Flüssigkeitsspiegels von M_1 bis M_2 wird die anfängliche Beschleunigung der Strömungsgeschwindigkeit aufgehoben; gemessen wird die Durchlaufzeit von M_2 bis M_3, während deren sich die Strömungsgeschwindigkeit wegen der geringen Veränderung der treibenden Kraft (= proportional der lotrechten Entfernung der Flüssigkeitsspiegel in *B* und *D*) nur wenig ändert. Das Gefäss *C* bewirkt, dass während der Messung der Meniscus sich nicht in dem oberen konischen, sondern in dem weiten Teil von *D* befindet.

Wenn bei Überdruck gearbeitet werden soll, muss die mittlere Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel in *B* und *D* bestimmt werden. Hierzu wird, wie oben beschrieben, die Durchlaufzeit einer beliebigen Flüssigkeit gemessen und in einem zweiten Versuch die Höhendifferenz nach der halben Durchlaufzeit bestimmt. Da die Strömungsgeschwindigkeit während der Messung fast konstant ist, kann die aus dieser Differenz berechnete treibende Kraft ohne wesentliche Fehler als für die ganze Messung gültig angesehen werden. Zur Messung wird an *III* ein T-Stück angesetzt, zwischen dessen einem Arm und *II* die Druckdifferenz liegt, die an einem Manometer abgelesen wird, das an den anderen Arm und *I* angeschlossen ist. Die Summe aus der durch diese Druckdifferenz bedingten treibenden Kraft und der vorher ermittelten (die von dem Eigengewicht der Flüssigkeit stammt) ergibt dann die gesamte treibende Kraft.

Zur Entleerung werden H_2 und H_3 in Stellung 1 gebracht; nach Kippen des Viscosimeters um 180° fliesst die untersuchte Flüssigkeit in das an *III* angeschlossene Vorratsgefäss. Die Reinigung des Apparats ist entsprechend einfach auszuführen.

Die untenstehende Tabelle bringt die Mittelwerte, die aus je sechs Messungen der Viscosität gefunden wurden, einmal mit dem Viscosimeter nach Thorpe-Rodger (Th. u. R.) und einmal mit einem Apparat der eben beschriebenen Art, bei dem $A = 5\ cm^3$, $B = 20\ cm^3$ und $C = 4\ cm^3$ fassten und die Länge der Kapillare = 12 cm, ihr Durchmesser 0·5 mm und der mittlere Abstand der Flüssigkeitsmeniscen in *B* und *D* 20 cm beträgt.

in *D* etwa 200mal so gross ist wie der Querschnitt des Rohres *a*—*C*, würde bei einer Höhendifferenz von 200 mm zwischen *D* und *B* 1 mm Überhöhung einen Fehler von 0·0025% hervorrufen.

Flüssigkeit	Zeit in Sekunden	Mittlerer Fehler in Sekunden	Mittlerer Fehler in Promille	Maximaler Fehler in Sekunden	Methode
Wasser	811·1	$0{\cdot}8_5$	1	1·5	Th. u. R.
	366·8	$0{\cdot}3_5$	1	0·6	H. u. W.
Methanol	667·5	$0{\cdot}3_5$	0·5	0·9	Th. u. R.
	302·2	0·2	0·6	0·4	H. u. W.
Äthanol	1353·2	1·5	1·1	2·4	Th. u. R.
	594·7	$0{\cdot}3_5$	0·6	0·6	H. u. W.

Die Tabelle zeigt die grosse Genauigkeit der mit dem neuen Viscosimeter erhaltenen Werte, wobei zu beachten ist, dass der bei dem An- und Abstoppen der Uhr (Sekundenzähler mit 0·1-Sekunden-Teilung) gemachte Fehler mit etwa 0·3 Sekunden anzusetzen ist, also gerade der Grösse des bei den Messungen mit dem neuen Viscosimeter erhaltenen mittleren Fehlers entspricht, während die Fehler bei Verwendung des Apparats von Thorpe-Rodger wesentlich grösser sind. Durch Verwendung einer längeren oder engeren Kapillare (Erhöhung der Durchlaufzeit auf das Zwei- bis Dreifache, wie es bei dem benutzten Apparat nach Thorpe-Rodger der Fall ist) ist es leicht möglich, dort, wo es erforderlich ist, die prozentuale Genauigkeit des neuen Apparats noch zu steigern.

Der Firma Köhler, Leipzig, die den neuen Apparat herstellt, danken wir für die freundliche Anfertigung von zwei Viscosimetern.

Kiel, Chemisches Institut der Universität, Physikal.-chem. Laboratorium.
Dezember 1930.

Berichtigung.

Von

Otto Schmidt.

(Eingegangen am 1. 3. 31.)

In meiner kürzlich erschienenen Arbeit[1]) *„Zur Frage der Anwesenheit von Wasserstoffionen unter den wie üblich erhaltenen positiven Thermionen" sind einige sinnstörende Druckfehler enthalten, die ich hiermit richtig stelle.*

Es muss heissen:

Seite 273, Zeile 9 von oben: „$n_p = n_a$" *statt* „$n_p = n_e$",

Seite 282, Zeile 7 von unten: „bei mässig grossem T" statt „bei mässig grossem P"; endlich

Seite 272, Zeile 4 von unten und Seite 283, Zeile 6 von oben: „$\frac{H^+}{H}$" *statt* „$\frac{H^+}{H_2}$".

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **152**, 269ff. 1931.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Tabellen. Begründet von LANDOLT-BÖRNSTEIN, herausgegeben von W. A. ROTH und KARL SCHEEL. 5. Auflage. Zweiter Ergänzungsband. I. Teil. VIII + 506 Seiten mit zahlreichen Figuren. Julius Springer, Berlin 1931. Preis: Leinwand RM 75.—.

Das zweite Ergänzungswerk zum LANDOLT-BÖRNSTEIN muss wegen des umfangreichen Materials in zwei Teilen erscheinen, von denen der erste jetzt vorliegt. Er umfasst inhaltlich das Gebiet, das dem ersten Band des Hauptwerkes entspricht. Wenn man auch erst nach Erscheinen des gesamten Ergänzungswerkes abschliessend wird sagen können, ob es sich nur um Nachträge und Ergänzungen zu den vorhergegangenen Bänden oder um eine mehr selbständige Sammlung von Zahlenmaterial handelt, die die überholten Tabellen des alten Werkes in geschlossener Form von neuem vorführt, so kann doch jetzt schon festgestellt werden, dass die an dieser Stelle (**135**, 108) ausgesprochenen Hoffnungen voll in Erfüllung gegangen sind. Wir finden erstens zahlreiche Ergänzungen alter Tabellen durch neue Werte und zweitens eine ganze Reihe neuer Tabellen, die neuen Messgrössen, die für den Physikochemiker wichtig wurden, entsprechen. Für diesen Band können wir zwei Hauptgesichtspunkte für Neuerungen finden. Einmal finden wir neue Tabellen für Konstanten, die zur Charakterisierung von Molekulareigenschaften und Molekularstrukturen dienen. Wir nennen hier Wirkungsquerschnitte (VALENTINER), Elektrische Momente von Molekülen (STUART und EISENLOHR) (hier hat der frühe Literaturschluss des 15. Oktober 1929 leider die Aufnahme einer Reihe nicht zuverlässiger Messungen und das Fehlen einer Reihe späterer wichtiger verursacht), Depolarisationsgrade bei der molekularen Lichtzerstreuung an Flüssigkeiten (STUART), Parachor (LINDEMANN). Ein zweiter Gesichtspunkt für gründliche Erneuerungen lässt sich in der zweiten Hälfte des Bandes auffinden. Er besteht in der Berücksichtigung zahlreicher Präzisionsarbeiten, die die physikalischen Konstanten organischer Flüssigkeiten feststellen und durch die wachsende Bedeutung physikalischer Untersuchungen in nichtwässerigen Flüssigkeiten veranlasst sind. Dazu gehören vor allem die Arbeiten von TIMMERMANS und seiner Schule. Die Tabelle „Charakteristische Konstanten einiger einfacher organischer Verbindungen" ist von ROTH völlig umgearbeitet und unter Belegung jedes Zahlenwertes verfasst worden. Es sind fast nur Zahlenwerte angeführt, die ad hoc angestellten Untersuchungen entnommen sind. Es ist dringend zu wünschen, dass in Lehrbüchern und Kompendien diese Zahlenwerte Eingang finden und den vielen traditionell weitergeführten falschen Angaben ein Ende bereiten. Auch in den Tabellen über die Dichten (BEIN) sind diese neuen Untersuchungen ausführlich berücksichtigt. — Die Vorbemerkung über die intensive Trocknung (S. 284) ist wohl inzwischen durch die Mitteilungen von SMITS (Z. physikal. Ch. (A) **153**, 255. 1931) im Sinne eines Überhitzungseffektes entschieden. — Abgesehen von den hier gekennzeichneten Änderungen, die als besonders wesentlich hervortreten, finden sich Ergänzungstabellen für fast alle Abschnitte des Hauptwerkes. Bei Vorliegen des zweiten Teiles dieses Ergänzungswerkes wird man

also wieder über eine Sammlung von Zahlenwerten verfügen, die durch ihre Anordnung und durch ihre Lückenlosigkeit das wertvollste literarische Hilfsmittel darstellt, das man zum Vergleich von eigenen Messungen und zur Auswertung theoretischer Beziehungen zur Verfügung hat. *C. D.*

Impurities in Metals. Their influence on structure and properties. Von C. J. Smithells. 2. Aufl. Chapman & Hall, London 1930. Preis s 18.—

Die erste Auflage dieses Buches war erst im Jahre 1928 erschienen — ein Zeichen, ein wie grosses Interesse es in der englischen Fachwelt gefunden hat. Der Einfluss geringer Verunreinigungen, insbesondere auch nichtmetallischer Art, auf die verschiedensten Eigenschaften der Metalle und Legierungen, ist heute geradezu ein Schlagwort geworden; man braucht nur an die grosse Bedeutung der Verunreinigungen für die Rekristallisation, z. B. nach den Arbeiten von G. Tammann, auf ihren in den letzten Jahren erkannten Einfluss auf die Korrosion der Metalle (z. B. des Eisens, des Zinks usw.) auf den ständigen Kampf, den der Metallgiesser mit Oxyden zu führen hat, hinzuweisen. Schon durch sein Thema ist es also ein aktuelles Buch.

Der Verfasser ist wissenschaftlicher Mitarbeiter der englischen General Electric Company und kennt aus eigenster Erfahrung den grossen Einfluss der kleinen und kleinsten Verunreinigungen auf das Wolfram und insbesondere auf seine Rekristallisation bei hohen Temperaturen. Er war also wohl berufen, das Gebiet aufzugreifen und zusammenhängend darzustellen.

Nach der Stoffzusammenstellung ist es ein eigenartiges Buch. Auf den ersten 50 Seiten werden die allgemeinen Untersuchungsmethoden der Metallkunde, unter anderem auch die Röntgenstrukturuntersuchungen, und die Grundlagen der Konstitutionslehre beschrieben. Dass diese Beschreibung nur kurz und flüchtig sein kann, ist selbstverständlich. Da es auf diesem Gebiet viele andere Bücher gibt, so erscheint sie hier zum grösseren Teil überflüssig. Auf den weiteren 135 Seiten wird der Einfluss geringer Zusätze, hauptsächlich bis etwa 1%, sei es von Metallen, sei es von Gasen oder nichtmetallischen Stoffen, auf die verschiedenen Eigenschaften der Metalle und Legierungen besprochen. Es wird die Struktur, die mechanischen, die elektrischen Eigenschaften und die Korrosion erörtert. In der Mehrzahl der Fälle werden aus der Literatur bekannte Beispiele zusammengestellt und erörtert. Neues Material wird nur wenig gebracht. Die Erörterung der sehr verschiedenartigen Gebiete — man braucht nur an die Korrosion zu erinnern — kann auch nur kurz sein. Das, was das Buch „im Innersten zusammenhält" ist der immer wieder in den Vordergrund tretende Gesichtspunkt des Einflusses kleiner Verunreinigungsreste.

Trotz einer gewissen Unausgeglichenheit des Inhalts ist das Buch sehr anregend und wird vielen Fachleuten, die darauf angewiesen sind, dem Einfluss der Verunreinigungen ihre Aufmerksamkeit zu schenken, nützlich sein. Die Ausstattung ist ganz hervorragend.

Es ist zu hoffen, dass das ganze Gebiet sich bald so weit entwickeln wird, dass der Verfasser in den folgenden Auflagen eine geschlossenere Darstellungsart wird wählen können. *G. Masing.*

Non metallic inclusions in Iron and Steel, von C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST. 311 Seiten. Chapman & Hall, London 1930.

Das von BENEDICKS geleitete Metallographische Institut in Stockholm beschäftigt sich seit 1926 eingehend mit der Schlackenfrage im Eisen. Das vorliegende Buch gibt die Ergebnisse sowohl der kompilatorischen Zusammenstellung des bereits bekannten als auch der eigenen Untersuchungen des Instituts wieder.

Den nichtmetallischen Beimengungen in Metallen wird heute eine grosse Bedeutung zugemessen, nicht nur im Sinne von Schädlingen, die nach Möglichkeit zu beseitigen sind, sondern in gewissen Fällen auch im Sinne von wertvollen Bestandteilen des Stahls (vgl. z. B. Automatenstahl). Ihre technologische Behandlung erfolgte bisher so gut wie ausschliesslich roh empirisch ohne systematische wissenschaftliche Richtlinien. Im vorliegenden Buch wird das gesamte Gebiet systematisch, in der Hauptsache auf Grund der Theorie der heterogenen Gleichgewichte, durchgearbeitet. Es enthält eine Fülle von wertvollen Informationen, und es ist nicht zu bezweifeln, dass es die systematische Beherrschung des wichtigen Schlackenproblems fördern wird.

Bei der sonst gediegenen Ausstattung des Buches fällt auf, dass die Reproduktion einiger Photogramme infolge des unangenehm hervortretenden Rasters mangelhaft ist. *G. Masing.*

Chemiker-Kalender 1931. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Herausgegeben von Prof. Dr. J. KOPPEL. 52. Jahrgang. Drei Teile. Kalendarium, 103 + 690 + 632 Seiten mit zahlreichen Figuren. Julius Springer, Berlin 1931. Preis: Leinwand RM 20.—.

Der unermüdliche Herausgeber hat auch im vorliegenden Jahrgang Verbesserungen und Ergänzungen an zahlreichen Stellen angebracht, so dass der Kalender wiederum für den Praktiker und zur schnellen Orientierung auch für den wissenschaftlich Arbeitenden ein Auskunftsmittel bildet, das ein ungeheures Zahlenmaterial und eine Fülle von Methoden übersichtlich und kritisch verarbeitet enthält. In den technischen Teilen wurden folgende Abschnitte neu aufgenommen: Keramik (LUDWIG-Mannheim), Glas (SCHMIDT-Weisswasser), Färberei und Textilveredlung (REIN-Berlin) und Kautschuk, Guttapercha, Balata (MEYERHEIM-Berlin). Mit Rücksicht auf die vielfachen Änderungen der Atomgewichtszahlen in den letzten Jahren sind in Band I die Tabellen der Faktoren für Analysenberechnung genau nachgeprüft worden, die Dichten von Lösungen finden jetzt vollständig in Band I ihren Platz. Den Leserkreis dieser Zeitschrift werden besonders die Veränderungen im physikalisch-chemischen Teil interessieren. Die wichtigsten neuen Ergebnisse aus der Atomphysik sind in dem Abschnitt „Aufbau der Materie" aufgenommen worden. Neu behandelt wurden Banden- und Ramanspektren (RABINOWITSCH-Göttingen), Parachor (KOPPEL-Berlin), Innere Reibung (KOPPEL-Berlin). Das Kapitel Reaktionskinetik ist erweitert worden durch „Katalysen in der organisch-chemischen Technik" (BRÜCKNER-Karlsruhe). Neu aufgenommen wurden ferner in den Abschnitt Elektrochemie „Supraleitfähigkeit" und „Oxydations-Reduktionspotentiale" (KELLERMANN-Claustal). Eine neue Fassung erhielt der Abschnitt Emissionsspektralanalyse (SCHEIBE-Erlangen). *E. Proskauer.*

Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns, von F. G. Houtermans. (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. IX.) Mit 16 Abbildungen. 98 Seiten. Julius Springer, Berlin 1930.

Der vorliegende Artikel gibt eine zusammenfassende Darstellung der neueren Arbeiten über Atomkerne und Atomkernprozesse. Den Hauptinhalt bildet die Darlegung der quantenmechanischen Deutungen, wie sie zuerst durch Gamow und Gurney und Condon gegeben und dann von diesen selbst, sowie durch v. Laue, Houtermans u. a. weiter entwickelt worden sind. Die experimentellen Arbeiten sind naturgemäss nur in ihren wesentlichen Resultaten angeführt, soweit sie einer theoretischen Deutung zugänglich sind oder als Prüfung einer Formel dienen können. Diese Beschränkung ist für den angestrebten Zweck des Berichtes sehr vorteilhaft, denn der Theoretiker findet hier die ihn interessierenden Beobachtungsergebnisse übersichtlich zusammengestellt, und der Experimentalphysiker kann sich leicht orientieren, inwieweit die Theorie Aussagen über die beobachteten Kernvorgänge zu machen vermag. Die Darlegung der quantenmechanischen Berechnungen ist im allgemeinen auch so gehalten, dass sie ohne zu viele theoretische Kenntnisse verstanden werden kann. Die einschlägige Literatur ist bis zum Jahre 1930 sehr sorgfältig berücksichtigt. Als ganz besonders wertvoll seien noch die Tabellen über Einzelatomgewichte und Massendefekte hervorgehoben, wie sie sonst nirgends zu finden sind. Vielleicht hätte die eine oder andere allzu spekulative Betrachtung übergangen und zu manchen Hypothesen etwas klarer Stellung genommen werden können. Einige irrtümliche Angaben, wie z. B. die Behauptung, dass die Thoriumreihe wahrscheinlich von einem Uranisotop abstammt, oder dass das *AcX* dem *RaAc* vorangeht, können leicht bei einer zweiten Auflage verbessert werden, ebenso vereinzelte Druckfehler. Im ganzen stellt der Bericht, der wohl der erste dieser Art ist, ein sehr wertvolles Hilfsmittel für jeden an dem Gebiet Interessierten dar, und es wäre sehr zu wünschen, dass er im Handel einzeln käuflich wäre, um ihn dem grossen Kreis, den er angeht, auch wirklich zugänglich zu machen. *Meitner.*

Alkylperoxyde und Ozonide, Studien über peroxydischen Sauerstoff, von Dr. Alfred Rieche. 172 Seiten mit 14 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Preis M. 10.—.

Dies interessante Buch ist aus einer Habilitationsschrift hervorgegangen. Es ist nicht so sehr eine Monographie, die nur objektiv und vollständig die Tatsachen wiedergibt, wie sie in der Literatur veröffentlicht worden sind; besser kann man die Schrift als eine kritische Studie über peroxydischen Sauerstoff vornehmlich auf Grund seines Verhaltens in seinen Alkylverbindungen bezeichnen.

Der Teil des Buches, der sich speziell mit den Alkylperoxyden beschäftigt, nimmt über 70% des gesamten Inhalts ein. Hier wird in knapper Form, aber mit erfreulicher Gründlichkeit über ein Gebiet berichtet, dessen Ergebnisse in der Literatur vielfach weit verstreut sind. Teil A handelt von den verschiedenen Arten von Alkylperoxyden (Hydroperoxyd, Alkylhydroperoxyden, Dialkylperoxyden, Oxyalkylhydroperoxyden, Monooxydialkylperoxyden, Dioxyalkylperoxyden, Peroxyden durch Autoxydation und Alkylidenperoxyden). Teil B bringt optische Untersuchungen an Peroxyden (refraktometrische Messungen und Ultraviolettabsorption). Auch derjenige Chemiker, der dem speziellen Arbeitsgebiet des Autors

nicht ganz nahe steht, wird vielerlei Interessantes finden. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang — um nur einige wenige Punkte herauszugreifen — die Abschnitte über das sogenannte „Brennstoffklopfen" des Motors, über die Konstitution der Caroschen Säure und Perschwefelsäure, über die Autoxydation der Äther und über das Triphenylmethylperoxyd.

Im Gegensatz zum ersten Teil des Buches erheben die Kapitel über die Ozonide (Teile C bis E) keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Hier sind nur prinzipielle Fragen der Gewinnung, Konstitution und Spaltung behandelt worden. Der Abschnitt über die Ozonide soll gleichsam die Nutzanwendung der an den Alkylperoxyden gewonnenen Erkenntnisse bilden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Buch all denen, die sich mit peroxydischem Sauerstoff und mit den damit in Zusammenhang stehenden Problemen beschäftigen, warm empfohlen werden kann. *E. Rubens.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.